

N° d'ordre : (à ne mettre qu'après la délivrance du doctorat)

MINES DOUAI

CRP TUDOR

FNR LUXEMBOURG

UNIVERSITE DE LILLE 1



THESE

Présentée en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR

En

Molécules et Matière Condensée

Par

Abdelhalim ZOUKEL

**DOCTORAT DELIVRE CONJOINTEMENT
PAR MINES DOUAI ET L'UNIVERSITE DE LILLE1**

Titre de la thèse :

Étude des phénomènes d'interaction faisceau d'électrons-gaz-matière dans un MEB à pression variable : Applications aux matériaux composites (polymères, céramiques et métaux)

Soutenue le 11 Décembre 2013 devant le jury d'examen :

Co-encadrant	Jean Di Martino (Centre de recherche Public Henri Tudor, Hautcharage-Luxembourg)
Examineur	Benoit Duez (Société Goodyear S.A, Colmar-Berg-Luxembourg)
Président	Damien Jacob (Université des Sciences et Technologies de Lille1, Lille-France)
Rapporteur	Abd-Ed-Daïm Kadoun (Université Djilali Liabès de Sidi Bel-Abbès-Algérie)
Directeur	Lahcen Khouchaf (Ecole des Mines de Douai, Douai, France)
Rapporteur	Christian Mathieu (Université d'Artois- Faculté Jean Perrin, Lens-France)
Examineur	Renaud Podor (CEA, Institut de Chimie Séparative de Marcoule, Bagnols Sur Cèze-France)
Co-directeur	David Ruch (Centre de recherche Public Henri Tudor, Hautcharage-Luxembourg)

Laboratoire d'accueil n°1: Centre de Recherche de L'école des Mines de Douai (Douai)

Laboratoire d'accueil n°2: Centre de Recherche Public Henri Tudor (Luxembourg)

Ecole Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement SMRE 104 (Lille 1)

Avant-propos

Je rends grâce en tout premier lieu à mon Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force et la volonté pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Je tiens à remercier tout d'abord lieu mon directeur de thèse, Lahcen Khouchaf qui m'a dirigé tout au long de ces trois années de thèse. Il a toujours été disponible, à l'écoute de mes nombreuses questions, et s'est toujours intéressé à l'avancée de mes travaux. Les nombreuses discussions que nous avons eues ainsi que ses conseils sont pour beaucoup dans le résultat final de ce travail. Cette thèse lui doit beaucoup. Pour tout cela merci.

Je remercie particulièrement David Ruch (directeur de département), ainsi que Jean Di Martino (responsable du groupe caractérisation) pour m'avoir Co-encadré et accueilli au sein de département AMS (Advanced materials and structure du CRP Henri Tudor-Luxembourg), et pour les conseils stimulants que j'ai eu l'honneur de recevoir de leur part.

Je voudrais également remercier Abd-Ed-Daïm Kadoun et Christian Mathieu d'avoir accepté de relire cette thèse et d'en être rapporteurs. La version finale de ce manuscrit a bénéficié de leur lecture très attentive et de leurs remarques précieuses.

Je tiens à remercier Damien Jacob d'avoir accepté d'être président du jury. Tous mes remerciements aux membres du jury d'avoir accepté d'assister à la soutenance de la thèse et pour l'intérêt qu'ils ont manifesté envers mon travail, particulièrement Renaud Podor qui s'est déplacé depuis Bagnols-Sur-Cèze et Benoit Duez qui s'est déplacé depuis Luxembourg.

Une pensée particulière à mes amies, à mes collègues de travail pour la bonne ambiance et pour les nombreux bons moments passés ensembles.

Mes chaleureux remerciements à ma famille, en particulier ma mère, qui a toujours été à mes côtés et qui m'a permis d'en arriver là où je suis; ainsi que mes chers frères et sœurs pour leur appui, leur encouragement et mes sincères souhaits de réussite. Je tiens également à

SOMMAIRE

témoigner de ma reconnaissance envers mon épouse qui m'accompagne et qui me soutient tout le temps par la force et l'énergie qui lui sont disponibles. Merci beaucoup.

Enfin, je tiens à dédier cette thèse à mon père qui est parti bien trop tôt et mon frère qui est parti bien trop jeune, Que Dieu, le tout puissant, les avoir en sa sainte miséricorde!

Sommaire

Avant-propos.....	i
Sommaire.....	iii
Introduction générale.....	2
CHAPITRE I : Fondements théoriques.....	7
I.1) Brève histoire.....	7
I.2) Interaction électron-matière	8
I.2.1) Interaction élastique	8
I.2.2) Interaction inélastique	9
I.2.3) Volume d'interaction	9
I.2.3.1) Pénétration en profondeur	9
I.2.3.2) Pénétration en largeur	10
I.2.4) Volumes de générations	10
I.2.4.1) La génération des rayons X en profondeur:	11
I.2.4.2) La génération des rayons X en largeur:	12
I.3) Interaction électron-gaz.....	13
I.3.1) Considérations théoriques :.....	15
I.3.2) Statistiques de l'interaction électron-gaz dans un MEB-PV:.....	19
I.3.3) Régimes de diffusion:.....	21
I.3.4) Description du phénomène de « Skirting»:.....	23
I.3.4.1) Faisceau d'électron primaire non diffusé :	23
I.3.4.2) Rayon du Skirt :	25

I.4) Microanalyse X :	27
I.4.1) MEB Conventionnel :	27
I.4.1.1) Fond continu :	27
I.4.1.2) Rayonnement X caractéristique :	28
I.4.1.3) Phénomène d'absorption des rayons X	29
I.4.1.4) Phénomène de Fluorescence secondaire des rayons X :	30
I.4.1.5) La résolution spatiale des rayons X en mode « High-vacuum » :	31
I.4.2) MEB à pression variable :	32
I.4.2.1) La résolution spatiale des rayons X en mode « Low-vacuum » :	32
I.4.2.2) Les effets de « Skirting » sur la microanalyse X :	32
I.4.2.3) Méthodes de correction :	35
I.4.2.3.a) Méthode de « Beam-stop » :	35
I.4.2.3.b) Méthode de la variation de pression:	36
I.5) Imagerie électronique :	38
I.5.1) MEB Conventionnel :	38
I.5.1.1) Imagerie en électrons secondaires :	38
I.5.1.2) Imagerie en électrons rétrodiffusés :	40
I.5.1.3) Résolution spatiale :	40
I.5.2) MEB à pression variable :	41
I.5.2.1) Imagerie en électrons secondaires :	41
I.5.2.2) Imagerie en électrons rétrodiffusés:	42
I.5.2.3) Résolution spatiale :	42
I.5.2.4) Les effets de Skirting sur l'imagerie :	43
I.5.2.5) Signaux et autres interactions :	45
I.5.2.5.a) Les signaux dans le MEB à pression variable :	45
I.5.2.5.b) Recombinaison électron-ion :	46

SOMMAIRE

I.5.2.5.c)	La neutralisation de charges :.....	46
I.5.2.5.d)	Amplification du signal:.....	47
I.5.2.5.e)	Formation de l'image:.....	49
I.6)	References:.....	50

CHAPITRE II : Procédures expérimentales et modélisations	57
---	-----------

II.1)	Techniques d'analyses :	57
II.1.1)	MEB à pression variable « FEI Quanta 200 CFEG »	57
II.1.1.1)	Le détecteur ETD	59
II.1.1.2)	Le détecteur BSED	59
II.1.1.3)	Le détecteur GAD :	59
II.1.1.4)	L'intensité du courant:	60
II.1.2)	Spectroscopie X à dispersion d'énergie « EDAX GENESIS XM 4i » :.....	62
II.2)	Préparation d'échantillons et protocole expérimental :	63
II.2.1)	Feuilles d'aluminiums incorporées dans la résine époxy :.....	63
II.2.2)	Méthodologie et protocole expérimental pour l'analyse en mode pointé.....	64
II.2.3)	Feuille d'aluminium assemblée avec une Feuille de cuivre :.....	66
II.2.4)	Méthodologie et protocole expérimental pour l'analyse en mode line-scan	68
II.2.4.1)	Le lissage des profils EDS :.....	69
II.2.4.2)	Calcul de la distance interfaciale (D_{INT}) :.....	70
II.3)	Simulation Monte Carlo « Casino V2.42 » :	71
II.3.1)	Principe de la méthode Monte Carlo :.....	71
II.3.2)	Le logiciel Casino V2.42 :.....	72
II.3.3)	Mode d'analyse en line-scan appliqué à l'échantillon Al/Cu :	73
II.3.3.1)	Protocole de simulation :	73
II.3.3.2)	La précision de la simulation :	74

SOMMAIRE

II.3.3.3) La résolution interfaciale :	76
II.3.4) Mode d'analyse en mode pointé appliqué aux échantillons PMMA, Oxyde de silicium et Aluminium :	77
II.3.4.1) Le choix de matériau :	77
II.3.4.2) Protocole de simulation en microanalyse X :	78
II.3.4.3) Protocole de simulation en mode BSE	79
II.4) Conclusion :	80

CHAPITRE III : La résolution spatiale en mode d'analyse pointé	83
--	-----------

III.1) Skirting effects in the variable pressure scanning electron microscope: Limitations and improvements	83
III.1.1) Abstract:	83
III.1.2) Highlights:	83
III.1.3) Keywords:.....	83
III.1.4) Introduction :	84
III.1.5) Method :.....	88
III.1.5.1) Unscattered electron beam broadening in material target:	88
III.1.5.2) Scattered electron beam broadening in the medium gas:	90
III.1.6) Results and discussion:.....	90
III.1.6.1) Lateral resolution in the BSE mode:.....	92
III.1.6.2) Lateral resolution in the EDS mode:.....	95
III.1.7) Conclusion :	97
III.1.8) Acknowledgement:.....	97
III.1.9) References:.....	98
III.2) A new approach to reach the best resolution of X-ray microanalysis in the variable pressure SEM.....	100

SOMMAIRE

III.2.1) Abstract:	100
III.2.2) Keywords	100
III.2.3) Introduction:	100
III.2.4) Experimental and procedure:	104
III.2.5) Description of the method:	106
III.2.5.1) The unscattered fraction of electron beam broadening within the material target:	106
III.2.5.2) The scattered fraction of electron beam broadening in the gas medium:	106
III.2.5.3) Strategy (1): varying energy at a fixed pressure:	106
III.2.5.4) Strategy (2): varying pressure at a fixed energy:	108
III.2.5.5) Aluminum foil with 2 μm of thickness:	109
III.2.5.6) Aluminum foil with 20 μm of thickness:	109
III.2.6) Results:	111
III.2.6.1) Epoxy resin/aluminum (2 μm)/epoxy resin:	111
III.2.6.2) Epoxy resin/aluminium (20 μm)/epoxy resin:	113
III.2.7) Discussion:	116
III.2.8) Conclusion:	118
III.2.9) Acknowledgment:	119
III.2.10) References:	120

CHAPITRE IV : La résolution spatiale en mode d'analyse Line-scan	126
---	------------

IV.1) The Interfacial EDS Profile X-ray Resolution Measurements in the Variable Pressure SEM	126
IV.1.1) Abstract	126
IV.1.2) Introduction	126
IV.1.3) Experimental Procedures	130

SOMMAIRE

IV.1.3.1) Materials	130
IV.1.3.2) Variable pressure scanning electron microscope (VP-SEM)	131
IV.1.4) Simulation Procedures	132
IV.1.4.1) Monte Carlo simulation”CasinoV2.42:	132
IV.1.4.2) Profile fitting:	133
IV.1.5) Results and discussion	134
IV.1.5.1) The interfacial EDS profile distance (D_{INT})	134
IV.1.5.2) The X-ray microanalysis lateral resolution	136
IV.1.5.3) Factors affecting the X-ray microanalysis lateral resolution	138
IV.1.5.4) Quantification of the X-ray absorption and fluorescence phenomenon	141
IV.1.5.5) The lateral X-ray interfacial resolution under low-vacuum mode	145
IV.1.5.6) The impact of the “Skirt” on the X-ray microanalysis lateral resolution	150
IV.1.6) Conclusion:	155
IV.1.7) References:	157

CHAPITRE V : Synthèse des résultats et conclusion générale . 161

V.1) Introduction	161
V.2) L’analyse en mode pointé dans un MEB-PV	162
V.2.1) Le rayon de skirt	162
V.2.2) La distance parcourue dans le gaz (Gas path length GPL) :	164
V.2.3) Le vrai volume d’interaction :	165
V.2.4) L’effet de la dégradation du polymère :	165
V.2.5) L’effet de la charge négative	166
V.2.6) La résolution spatiale optimale	167
V.3) L’analyse en mode line-scan dans un MEB-PV	169
V.3.1) La résolution interfaciale en mode high-vacuum :	169

SOMMAIRE

V.3.2) La résolution interfaciale en mode low-vacuum :.....	172
V.4) La résolution spatiale et le phénomène d'absorption et de fluorescence secondaires des rayons X :	175
V.5) Conclusions.....	178
V.6) References:	180
Résumé.....	181
Abstract	181

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Ce travail de thèse est le fruit d'une collaboration entre le centre de recherche de l'école des Mines de Douai (France) et le centre de recherche public Henri Tudor de Luxembourg (Luxembourg) à travers un projet financé par le fond national de la recherche FNR de Luxembourg « AFR-PhD-09-130 ».

En effet, le domaine de l'élaboration des composants multicouches et multi-matériaux est actuellement en plein essor à cause de leurs nouvelles propriétés surprenantes et très intéressantes. Cependant, ces nouvelles propriétés dépendent fortement de l'épaisseur de chaque couche et les interactions à l'interface. Par conséquent, le développement des nouvelles méthodologies capables de caractériser les interactions à l'interface et d'estimer la taille des films minces est devenu une nécessité primordiale.

Au cours des deux dernières décennies, l'utilisation du microscope électronique à balayage à pression variable (MEB-PV) a connu une augmentation constante comme un outil puissant de caractérisation des matériaux. Contrairement au microscope électronique à balayage conventionnel opérant sous un vide poussé (high-vacuum), la chambre d'analyse du MEB-PV doit être remplie d'une certaine quantité de gaz (hélium, vapeur d'eau, azote...) à des pressions pouvant atteindre plusieurs milliers de Pa. En effet, pour pouvoir observer les matériaux fragiles, hydratés et non conducteur au MEB conventionnel, il est nécessaire de procéder à la préparation préalable de ces matériaux (déshydratation par séchage + rendu conducteur par métallisation). Cette préparation préalable n'est vraiment pas une opération innocente, et peut parfois constituer un véritable obstacle à une caractérisation in situ des échantillons. Cela vient d'une part, du processus de déshydratation qui entraîne diverses modifications de l'échantillon et augmente le risque d'artefacts lors de l'analyse et, d'autre part, du processus de métallisation qui pourra aussi altérer les résultats obtenus en masquant les détails de la surface de l'échantillon. Pour surmonter ces problèmes et affranchir les limitations imposées par la méthode de préparation préalable des échantillons, de nombreuses études ont été menées depuis les premières années de la microscopie électronique conventionnelle. Il a été prouvé que la meilleure manière pour le faire était d'introduire une quantité de gaz dans la chambre d'analyse qui assure deux rôles importants : 1) éliminer les charges négatives accumulées sur la surface de l'échantillon. 2) obtention de 100%

INTRODUCTION GÉNÉRALE

d'humidité avec des conditions de pression et de température adéquates. Malgré ces avantages évidents, la capacité d'analyse dans un milieu gazeux est confrontée à un problème majeur lors de l'interaction du faisceau d'électrons primaire avec les atomes/molécules du gaz qui entoure l'échantillon. Cela se traduit par la diffusion inévitable de certains électrons loin de l'impact du faisceau d'électrons primaire « ce qu'on appelle le skirt ». Cette fraction d'électron diffusée introduit directement aux analyses un bruit de fond qui peut être important dans certaines conditions expérimentales. En microanalyse X, cela peut se concrétiser par l'apparition de signaux émis loin de l'impact du faisceau d'électrons en réduisant le rapport signal sur bruit; et de signaux émis du gaz lui-même qui ajoutent un niveau de bruit constant aux signaux émis de l'échantillon. Ainsi, en imagerie électronique, la diffusion des électrons primaires par l'effet du gaz affecte le rapport signal-bruit et par conséquence la qualité des images obtenues. Il est donc d'une importance primordiale de connaître l'ampleur et l'étendue de la fraction d'électrons diffusée, et dans quelle mesure le skirt peut affecter la résolution spatiale de la microanalyse et de l'imagerie électronique dans le MEB-PV. En outre, il y a aussi une grande nécessité pour développer une méthodologie expérimentale et d'interprétation des résultats pour arriver à optimiser les analyses au MEB-PV.

Ce projet de thèse a deux volets principaux:

- L'étude du phénomène d'interaction entre le faisceau d'électrons incident, les atomes/molécules du gaz et le matériau à analyser dans la chambre d'analyse d'un MEB à pression variable.
- L'optimisation de la résolution spatiale, via une approche expérimentale, basée sur l'amélioration des paramètres et des conditions expérimentales.

Ce manuscrit comporte cinq chapitres. Le chapitre I comprend dans un premier temps les fondements théoriques du phénomène d'interaction électron-matière dans un MEB conventionnel. Dans un second temps, on présente les fondements théoriques du phénomène d'interaction électron-gaz dans un MEB à pression variable. Ce chapitre comprend également les concepts théoriques de la microanalyse X et de l'imagerie électronique dans les deux techniques d'analyses (MEB-C et MEB-PV).

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le chapitre II est consacré à la description du principe et de la mise au point des deux outils principaux utilisés dans cette thèse : le MEB à pression variable et son spectromètre à dispersion d'énergie EDS. Nous exposons ensuite les procédures expérimentales pour la préparation des échantillons et le protocole d'analyse, ainsi que les procédures de modélisation via la méthode de Monte Carlo (Casino V2.42). Entre autre, nous détaillons la méthodologie proposée tout en appliquant les deux modes d'analyse : le mode d'analyse en pointé et le mode d'analyse en line-scan.

L'étude présentée au chapitre III est dédiée tout d'abord à l'évaluation des effets de la fraction d'électrons diffusés (skirt) sur la microanalyse X et l'imagerie électronique. Ensuite, la validation de la méthodologie proposée au chapitre II concerne la dégradation de la résolution spatiale pour l'analyse en mode pointé. Nous montrerons dans la première partie de ce chapitre les résultats obtenus de la simulation Monte Carlo pour trois types de matériaux : l'aluminium (métal), l'oxyde de silicium SiO_2 (oxyde) et le Poly-méthacrylate de méthyle PMMA (polymère). Dans la deuxième partie nous présentons les résultats expérimentaux pour deux types d'échantillons : deux feuilles d'aluminium de 2 et de $20\mu\text{m}$ d'épaisseur enrobées séparément dans la résine époxy.

Au chapitre IV, en mode line-scan, nous étudions la dégradation de la résolution spatiale en microanalyse X à l'interface entre deux matériaux adjacents (Al/Cu). Différentes méthodes seront testées pour estimer le degré de dégradation de la résolution spatiale en mesurant l'élargissement du profil EDS obtenu en low-vacuum. En outre, la mise en évidence et l'évaluation de l'impact des phénomènes de la fluorescence secondaires et de l'absorption sur la dégradation de la résolution. Nous démontrons aussi l'efficacité de la méthodologie proposée pour garder la résolution ultime pendant les analyses au MEB-PV.

Enfin, dans le chapitre V, une synthèse des résultats est réalisée dans le but de rassembler l'ensemble des points essentiels dans cette étude. La synthèse est accompagnée d'une discussion enrichissante mis à profit pour expliquer les résultats obtenus et mettre en valeur la méthodologie proposée.

Notons que les chapitres III et IV sont écrits en anglais. Le chapitre III inclut les deux articles publiés concernant les résultats de l'analyse en mode pointé ([Zoukel et al., 2013a](#); [Zoukel et](#)

[al., 2013c](#)). Le chapitre IV inclut l'article concernant les résultats de l'analyse en mode line-scan ([Zoukel et al., 2013b](#)).

Zoukel, A., Khouchaf, L., Arnoult, C., Di Martino, J., Ruch, D., 2013a. A new approach to reach the best resolution of X-ray microanalysis in the variable pressure SEM. *Micron* 46, 12-21.

Zoukel, A., Khouchaf, L., Di Martino, J., Ruch, D., 2013b. The Interfacial EDS Profile X-ray Resolution Measurements in the Variable Pressure SEM. *Microscopy and Microanalysis* Accepted 2013.

Zoukel, A., Khouchaf, L., Di Martino, J., Ruch, D., 2013c. Skirting effects in the variable pressure scanning electron microscope: Limitations and improvements. *Micron* 44, 107-114.

CHAPITRE I : Fondements Théoriques

CHAPITRE I : Fondements théoriques

I.1) Brève histoire

L'idée d'examiner des échantillons humides dans un environnement gazeux date des premières années de la microscopie électronique. En effet, à l'aide d'un microscope électronique à transmission (MET), qui a précédé le microscope électronique à balayage (MEB), plusieurs approches expérimentales ont été développées pour observer des échantillons biologiques dans leur état naturel. En 1940, la première tentative a été faite par le pionnier du MEB conventionnel Von Ardenne et son collègue Dietrich Beischer en introduisant de la vapeur d'eau dans l'enceinte du MET ([Ardenne and Beischer, 1940](#)). Mais, ce n'est cependant qu'en 1944 que Abrams et McBain ont pu observer des échantillons hydratés avec l'utilisation des cellules environnementales fermées dites « Environmental cells » ([Abrams and McBain, 1944](#)). Ces cellules sont composées de membrane mince qui est suffisamment transparente pour faire passer le faisceau d'électron primaire et les électrons rétrodiffusés. Les difficultés expérimentales rencontrées à l'époque étaient le contraste réduit et les mouvements browniens qui empêchent d'avoir d'images stables de l'objet sous observation. Par la suite, à la place de ces cellules environnementales d'autres chercheurs ont essayé une nouvelle alternative basée sur l'utilisation d'un diaphragme ouvert appelé l'ouverture de limitation de pression (pressure limiting apertures – PLA) ([Swift and Brown, 1970](#)). Malheureusement, ces essais n'ont pas réussi car les microscopes en mode transmission ne sont pas des instruments adaptés pour l'imagerie des échantillons massifs.

En utilisant une microscopie électronique à balayage, les premières images d'un échantillon humide sont obtenues par l'éjection d'un jet de vapeur d'eau sur la surface de l'échantillon pour maintenir une couche de gaz humide ([Lane, 1970](#)). Malheureusement, la vapeur d'eau doit être évacuée rapidement pour permettre au détecteur d'électrons secondaires classique de collecter les électrons avant que le phénomène de claquage se produise. Cela était considéré comme un inconvénient majeur qui rend le système instable et limite les applications de cette méthode. Une nouvelle approche a été proposée par ([Robinson, 1974](#)) en utilisant un

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

détecteur d'électrons rétrodiffusés avec une large ouverture de collection. Ce détecteur était adjoint d'un diaphragme d'ouverture de 100 μm de diamètre et d'un système de pompage différentiel. Les échantillons humides ont été examinés avec l'introduction de vapeur d'eau à une pression 600 Pa et à une température de 0°C (point de congélation). Cette approche ne rendait pas vraiment le système stable, car il fallait obtenir les images rapidement avant que le canon à électrons ne soit rempli de gaz. En plus, une mauvaise résolution en imagerie d'électrons rétrodiffusés a été obtenue en raison de l'élargissement du faisceau d'électron dans le gaz (Skirt), surtout avec l'augmentation de la pression ([Moncrieff and et al., 1979](#)). Ce problème a été corrigé en implantant correctement un système de pompage différentiel et en introduisant un innovant détecteur d'électrons dans le gaz (GDD : Gaseous detection device) où les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés peuvent être détectés ([Danilatos, 1983](#)). Le contraste de l'image a été considérablement amélioré, avec l'utilisation d'un instrument stable même à des pressions élevées. Plus tard, Danilatos, travaillait indépendamment par une série de travaux sur la conception et la construction d'un microscope électronique à balayage à pression variable « appelé aussi environnemental » capable de travailler à une pression allant du vide à une atmosphère. A la fin de la décennie 1980, le premier MEB environnemental commerciale a été exposé à la Nouvelle Orléans par la compagnie « ElectroScan ». Depuis, l'évolution et le développement du mode environnemental dans le domaine de la microscopie électronique ne cesse de s'accroître.

I.2) Interaction électron-matière

Le bombardement d'un matériau par un faisceau d'électron dans un MEB classique à vide poussé « high vacuum » se traduit généralement par des multiples phénomènes physiques tels que l'émission électronique secondaire ou de photons X. La grande variété des signaux émis dépend de l'énergie des électrons primaires et de la composition chimique du matériau irradié. Les interactions entre ces électrons incidents et les atomes/molécules de l'échantillon peuvent être classés en deux catégories :

I.2.1) Interaction élastique

L'interaction élastique est le résultat de collisions entre les électrons énergétiques du faisceau primaire et les noyaux des atomes (partiellement avec les électrons liés) du matériau irradié. Cette interaction entre ces deux particules chargées est de type coulombienne où le potentiel positif du noyau interagi directement avec le potentiel négatif de l'électron. En conséquence,

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

aucune énergie n'est transférée (ou peu d'énergie) de l'électron à l'atome de l'échantillon analysé. En plus, cette interaction fait dévier la trajectoire de l'électron à chaque collision (l'électron suit un trajet de type zig-zag). Ces électrons peuvent quitter l'échantillon sans avoir perdu d'énergie.

I.2.2) Interaction inélastique

L'interaction inélastique provient de la collision entre l'électron énergétique incident et l'électron constituant l'atome de l'échantillon. Au cours de ce type d'interaction, une quantité d'énergie sera transférée à l'atome à chaque collision. Cela se traduit par l'émission des différents signaux secondaires suivant les caractéristiques de l'échantillon et du faisceau primaire. Les divers signaux secondaires font l'objet d'une exploitation par d'autres techniques analytiques qui nous renseignent sur la nature de l'échantillon. La diffusion et le ralentissement progressif de l'électron interagissant inélastiquement avec la matière définit son parcours final.

I.2.3) Volume d'interaction

Les électrons incidents pénètrent dans la matière en empruntant un parcours aléatoire jusqu'à la perte de leur énergie cinétique. Cette pénétration s'accompagne d'un élargissement du faisceau qui crée un volume appelé familièrement « volume d'interaction ». Les dimensions du volume d'interaction dépendent fortement de l'énergie du faisceau incident et le nombre atomique du matériau. Ce volume est d'autant plus allongé que l'énergie est élevée ou que le nombre atomique est faible.

I.2.3.1) Pénétration en profondeur

Actuellement, il n'existe pas de consensus dans la littérature pour calculer la profondeur de pénétration maximale « penetration range » des électrons primaires dans le solide. En général, la profondeur de pénétration maximale R_e est donnée par l'expression:

$$R_e = C(\rho, Z)E_0^n \quad (1)$$

Où $C(\rho, Z)$ sont les constantes du matériau cible et n est choisi en fonction du modèle de diffusion donnée. Expérimentalement, la valeur de R_e a été généralement déduite à partir des mesures du taux de transmission des électrons η_T ou de leur énergie transmise à travers des films minces de différentes épaisseurs. L'épaisseur du film pour laquelle ces valeurs tendent

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

vers zéro est supposée la profondeur maximale de pénétration d'électrons pour le matériau étudié à une énergie spécifiée. Plusieurs expressions semi-empiriques existent dans la littérature pour calculer la profondeur de pénétration des électrons dans le solide ([Everhart and Hoff, 1971](#); [Gruen, 1956](#); [Kanaya and Okayama, 1972](#)). La relation la plus connue et la plus fréquemment utilisés dans la littérature est la formule de Kanaya et Okayama ([Kanaya and Okayama, 1972](#)):

$$R_{e(k-o)} = \frac{27.6A}{\rho Z^{0.89}} E_0^{1.67} \quad (2)$$

Où ρ est la masse volumique du matériau (g/cm^3); Z et A sont, respectivement, le nombre atomique et la masse atomique, et E_0 (keV) est l'énergie initiale des électrons.

I.2.3.2) Pénétration en largeur

Le faisceau d'électrons sera élargi (expansion latérale) lorsqu'il pénètre dans un échantillon. Ceci est dû aux processus élastiques déviant fortement les électrons de leur trajectoire d'origine. L'élargissement de la pénétration faisceau en latéral (rayon r_e) dépend à la fois de l'énergie des électrons initiale E_0 et des paramètres caractéristiques du matériau cible (Z , A , ρ). L'expression qui est mieux connue et souvent utilisée pour déterminer le rayon r_e de l'élargissement d'un faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon, à une profondeur x_0 et à un diamètre initial zéro est, ([Goldstein et al., 1977](#)):

$$r_e = 0.625 \left(\frac{Z}{E_0}\right) \left(\frac{\rho}{A}\right)^{0.5} x_0^{1.5} \quad (3)$$

Où r_e et x_0 sont en μm , E_0 est en keV et ρ est en g/cm^3 . Cette formule a été dérivée à partir de l'hypothèse de la diffusion élastique simple d'électron suivant la loi de Rutherford d'un centre de film d'épaisseur x_0 .

I.2.4) Volumes de générations

À l'intérieur de l'enveloppe d'interaction on peut distinguer des zones de génération électronique et électromagnétique plus ou moins élargies et plus ou moins profondes. Dans le cadre de notre étude seules les zones de génération électroniques secondaires et les zones de génération photoniques seront décrites ci-dessous (Fig. 1):

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

- La zone d'émission électronique secondaire : Les électrons secondaires proviennent d'une zone petite plus proche de la surface de l'échantillon qui ne dépasse pas une dizaine de nanomètre en profondeur (presque la taille de spot).
- La zone d'émission rétrodiffusée: Plus large et plus profonde que la zone d'émission secondaire et dépend directement du nombre atomique de l'échantillon et l'énergie du faisceau incident.
- La zone d'émission des rayons X : Cette zone occupe presque tout le volume d'interaction, typiquement de l'ordre de micromètre cube.

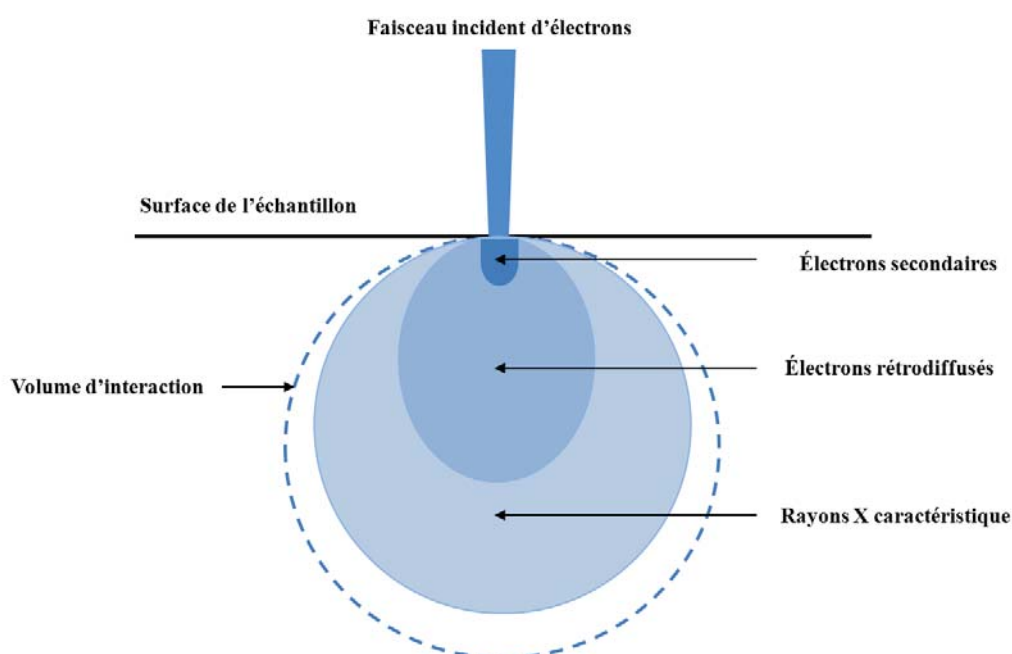


Fig. 1. Volume d'interaction créée par le faisceau d'électron primaire ainsi que les volumes d'émissions secondaires correspondants

I.2.4.1) La génération des rayons X en profondeur:

La prédiction de la profondeur de génération (production) des rayons X dépend de la profondeur de pénétration des électrons (discutée dans le paragraphe précédente) La profondeur de génération de rayons X caractéristique ou ceux issus de rayonnement continu de freinage est toujours plus petite que la profondeur de pénétration des électrons. Les rayons X caractéristique ne peuvent être produits que dans l'enveloppe qui contient des électrons avec des énergies supérieures ou égales à l'énergie critique d'ionisation E_C . En se basant sur le

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

modèle de pénétration d'électrons de Kanaya-Okayama ([Kanaya and Okayama, 1972](#)), la profondeur de la production des rayons X caractéristiques et de fond continu par les électrons incidents à une énergie spécifiée est donnée par l'équation suivante:

$$R_X = \frac{27.6A}{\rho Z^{0.89}} (E_0^{1.67} - E_c^{1.67}) \quad (4)$$

Où E_c est l'énergie critique d'ionisation pour les rayons X caractéristiques. D'autres expressions qui sont indépendantes de nombre atomique et de masse atomique sont proposées pour calculer la profondeur de génération des rayons X ([Anderson and Hasler, 1966](#); [Heinrich et al., 1981](#); [Reed, 1965](#)).

I.2.4.2) La génération des rayons X en largeur:

On peut définir trois façons pour calculer la distance latérale des rayons X générés à l'intérieur du volume d'interaction (Fig. 2) :

- 1) $R_x = R_{(Max)} = y_{max}$: définit la distance maximale d'émission des rayons X en largeur,
- 2) $R_x = R_{(PhiRoZ)} = Z_{max} - Z_r$

Dans la figure 2, $\psi(y)$ définit la fonction de distribution latérale des rayons X qui est une fonction gaussienne. Par contre $\emptyset(z)$ définit la fonction de distribution en profondeur des rayons X qui est généralement composée de deux fonctions transitoires et gaussienne. Ces deux fonctions se délimitent à une distance en profondeur Z_r où l'effet de la fonction transitoire devient négligeable. Il est supposé que la distance entre Z_r et ∞ de $\emptyset(z)$ est proche de la distance entre 0 et Y_{Max} de $\psi(y)$. Cette hypothèse est valide pour des matériaux de nombre atomique > 10 , en négligeant la taille du faisceau d'électrons primaire.

- 3) $R_x = R_{(99\%)}$: définit la distance qui contient 99% des rayons X émis.

Il faut noter que la valeur $D = 2R_x$ définit le diamètre des rayons X émis.

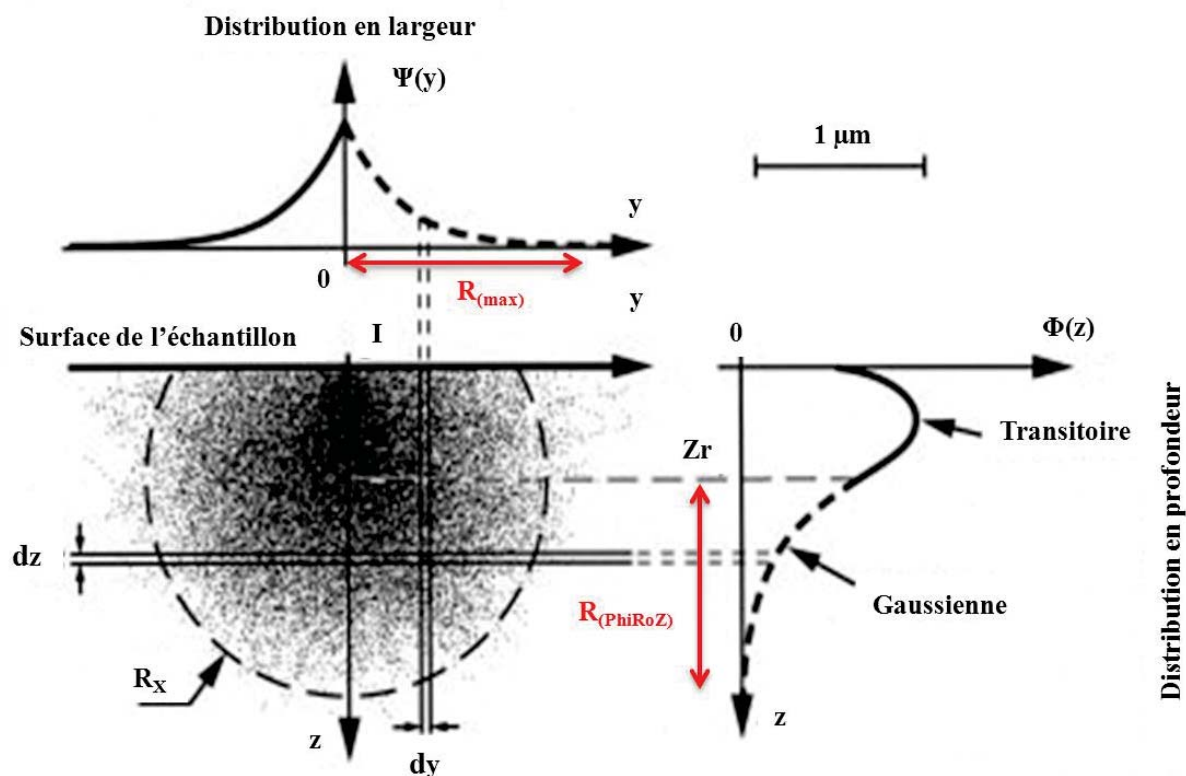


Fig. 2. Les différentes façons pour calculer la génération des rayons X en profondeur et en largeur à partir d'un volume d'interaction (Adapté de (Arnould and Hild, 2003)).

I.3) Interaction électron-gaz

Dans la chambre d'analyse d'un MEB à pression variable, les deux principaux résultats de l'interaction entre le faisceau d'électrons primaire et l'environnement gazeux sont résumés comme suit : l'ionisation des gaz neutres et la diffusion des électrons primaires. En effet, certains électrons entrent en collision inélastique avec les atomes/molécules de ces gaz neutres après que le faisceau d'électron primaire ait dépassé le diaphragme final (PLA). Le phénomène d'ionisation se produit lorsque l'énergie de l'électron incident est égale ou supérieur à l'énergie d'ionisation de l'atome du gaz neutre. Toutefois, la production de signaux tels que les électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et les rayons X n'est pas négligée. De plus, la présence d'un environnement gazeux peut modifier le profil du faisceau primaire en raison du phénomène de diffusion élastique des électrons. Généralement, le faisceau d'électrons primaires sera divisé en deux parties après avoir interagi avec les atomes/molécules du gaz: 1) Un faisceau-non diffusé, qui garde le même diamètre et le même profil de distribution que la sonde électronique primaire. 2) Un faisceau diffusé constitué d'électrons primaires dont la trajectoire est affectée, qu'on appelle le Skirt. Ces électrons

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

diffusés élastiquement se distribuent autour du faisceau primaire avec une taille qui dépasse la taille du diamètre de la sonde électronique primaire ([Danilatos, 1988](#)). Il est d'une importance primordiale de connaître l'ampleur et l'étendue du faisceau d'électrons diffusés « Skirt » et à quel point cette fraction peut influencer l'imagerie et la résolution spatiale de la microanalyse des rayons X dans un MEB à pression variable. En vérité, les effets de ces électrons diffusés dans le MEB-PV sont bien observables. Un bruit de fond sera introduit directement, en premier lieu, par des signaux provenant de l'échantillon à une distance éloigné de l'impact de la sonde réduisant ainsi le rapport signal sur bruit de l'analyse. En seconde lieu, par des signaux générés à partir des atomes du gaz ionisés qui ajoutent ainsi un niveau constant de bruit aux signaux utiles provenant de la zone cible de l'échantillon. Il faut noter que la fraction du faisceau diffusé dépend de plusieurs paramètres opérationnels, en particulier le type de gaz utilisé, la pression, l'énergie du faisceau et la distance de travail. Cependant, le facteur le plus important qui a un lien direct avec le phénomène d'élargissement du faisceau primaire est la section efficace totale des atomes/molécules du gaz. Le concept de ce paramètre physique qui influence la taille et la quantité d'électrons primaires diffusés est essentiel pour comprendre profondément les théories liées au phénomène de diffusion et la formation du faisceau du Skirt.

Plusieurs études expérimentales et théoriques ont été consacrées à calculer la section efficace des atomes de cibles solides ([Burge and Smith, 1962](#); [Jost and Kessler, 1963](#); [Lenz, 1954](#); [Wentzel, 1926](#)) mais beaucoup moins pour des atomes/molécules de cibles gazeuses. Seules quelques tentatives expérimentales dédiées à l'étude de la section efficace totale σ_T du gaz ont été rapportées dans la littérature notamment les gaz utilisés dans le MEB-PV. Malheureusement, les résultats de ces expériences ne sont pas toujours satisfaisants ([Danilatos, 1988](#); [Farley and Shah, 1990b](#); [Gauvin, 1999](#); [Kadoun et al., 2003b](#); [Moncrieff et al., 1979](#); [Rattenberger et al., 2009](#)). Toutefois, les calculs théoriques de la section efficace totale σ_T des atomes de cibles solides quand un faisceau d'électrons énergétique pénètre dans un échantillon massif sont également applicables pour des atomes de cibles gazeuses lorsque ce faisceau passe à travers un milieu gazeux. Seules quelques modifications sont nécessaires en cas de présence de molécules (des effets additionnels qui sont dus à la liaison entre les atomes dans les molécules). Le libre parcours moyen qui définit la distance entre deux événements successifs de diffusion peut aussi faire la différence entre les cibles solides et gazeuses. Il est bien connu que le principal paramètre provoquant la diffusion des électrons et déterminant la perte de l'intensité du faisceau primaire est bien la section efficace totale du

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

gaz σ_T ([Danilatos, 1990c](#)), qui représente la probabilité qu'un événement de diffusion va se produire. Dans ce cas, l'électron peut perdre une partie de son énergie cinétique à chaque collision et la direction de l'électron sera modifiée avec un angle θ par rapport à sa direction initiale. Il est important de noter que la section σ_T n'est pas uniquement liée à l'événement de diffusion. Il y a aussi d'autres types d'interactions entre les électrons incidents et les atomes/molécules du gaz tels que l'excitation, l'ionisation et la dissociation des molécules des gaz utilisés. Le concept physique de la collision entre les électrons et les atomes/molécules est basé sur l'interaction entre des particules de corps solides. La collision aura lieu lorsque l'électron interagit avec l'atome de gaz à l'intérieur d'une zone effective connue sous le nom " section efficace totale σ_T ". Cette zone est définie comme la distance entre les deux centres des particules en question. La collision peut se produire si cette distance est inférieure à la somme de leurs rayons (électron et atome) ([Von Engel, 1965](#)). Par conséquent, la section efficace totale de diffusion d'électrons est supposée être la somme des deux sections dues à la diffusion élastique et inélastique ([Nasser, 1971; Thiel, 2004](#)). Ce paramètre physique est lié fortement à l'énergie du faisceau d'électrons et le type de gaz utilisé (Fig. 3). Toutes les sections efficaces totales sont réduites lorsque l'énergie du faisceau augmente. Ainsi, plus le numéro atomique Z du gaz augmente plus la section efficace de diffusion est élevée. Malheureusement, on ne peut pas trouver dans la littérature une étude rigoureuse et complète qui nous permet d'extraire des valeurs des sections des gaz utilisés dans MEB-PV mesurés expérimentalement en couvrant la gamme d'énergie nécessaire.

I.3.1) Considérations théoriques :

Une équation a été proposée par ([Danilatos, 1988](#)) pour calculer la section efficace différentielle élastique et inélastique pour les gaz monoatomiques, en intégrant les formules développées par Jost et Kessler ([Jost and Kessler, 1963](#)) et les dérivations analytiques présentées par Lenz ([Lenz, 1954](#)).

$$\left(\frac{d\sigma_e}{d\Omega}\right)_A = \frac{A.Z}{16.[\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)+\sin^2\left(\frac{\theta_0}{2}\right)]^2} \quad (5)$$

$$\left(\frac{d\sigma_i}{d\Omega}\right)_A = \frac{A.(\theta^2+\theta_E^2+2.\theta_0^2)}{(\theta^2+\theta_E^2).(\theta^2+\theta_E^2+2.\theta_0^2)} \quad (6)$$

Avec,

$$\theta_0 = \frac{\lambda}{2.\pi.R} \quad (7)$$

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

$$\Theta_E = \frac{J}{4.E} \quad (8)$$

$$A = \frac{\lambda^4.Z.(1+\frac{E}{E_0})^2}{4.\pi^4.a_H^2} \quad (9)$$

Z , a_H , θ , Ω , E et J sont le numéro atomique de gaz, le rayon de Bohr, l'angle de diffusion en radians, l'angle solide de diffusion (m^2), l'énergie du faisceau d'électrons (eV) et l'énergie d'ionisation (eV). Les formules de la longueur d'onde d'électrons relativistes λ (m) et le rayon effectif de l'atome R (m) peuvent s'écrire de façon très simple comme suit :

$$\lambda = 1.226.10^{-9}[E.(1 + 0.9778.10^{-6}.E)]^{-0.5} \quad (10)$$

$$R = [f_e(0).\frac{a_H}{Z}]^{0.5} \quad (11)$$

$f_e(0)$ étant l'amplitude de la diffusion atomique pour un angle de diffusion égal à zéro ([Burge and Smith, 1962](#); [Ibers and Vainstein, 1962](#)). Le tableau suivant montre les valeurs de $f_e(0)$ et J (eV) pour quelques gaz monoatomiques:

Atom	J (eV)	$f_e(0)$ (10^{-10} m)
H	13.6	0.529
He	24.59	0.445
N	14.53	2.2
O	13.62	2.01
Ar	15.76	4.71

Tableau 1. l'énergie d'ionisation J (eV) et l'amplitude de diffusion $f_e(0)$ pour quelques gaz monoatomiques ([Danilatos, 1988](#)).

Comme mentionné précédemment, la section efficace totale des molécules ne doit pas être considérée comme une simple somme algébrique des sections efficaces de l'interaction élastique et inélastique. Il faut absolument prendre en compte l'effet supplémentaire dû à la liaison entre les atomes dans les molécules lors du calcul de la section efficace totale de diffusion. En se basant sur la théorie développée par Danilatos ([Danilatos, 1988](#)) sur la section efficace différentielle élastique pour les molécules on peut écrire:

$$\left(\frac{d\sigma_e}{d\Omega}\right)_M = \sum_n \sum_j f_n(\theta) \cdot f_j(\theta) \cdot \frac{\sin(s.r_{nj})}{s.r_{nj}} \quad (12)$$

Avec,

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

$$S = \frac{4.\pi.\sin(\frac{\theta}{2})}{\lambda} \quad (13)$$

$$|f_n(\theta)|^2 = \left(\frac{d\sigma_e}{d\Omega}\right)_A \quad (14)$$

La fonction $f_n(\theta)$ est l'amplitude de diffusion pour un angle de diffusion égal à θ , r_{nj} est la distance entre les centres de diffusion de l'atome n et l'atome j . Cette équation est valable lorsque la diffusion est considérée comme cohérente, ainsi que les deux conditions suivantes sont remplies:

$$\frac{2.\pi.d_0}{\lambda} \gg 1, \text{ and } d_0 \gg r_m \quad (15)$$

d_0 est la distance minimale entre les centres des atomes dans une molécule, r_m et la distance maximale d'interaction de l'électron incident. Pour les gaz moléculaires, la diffusion inélastique est considérée comme incohérente dans une première approximation. Par conséquent, l'équation différentielle de la section efficace inélastique est donnée comme la somme des sections atomiques individuelles.

$$\left(\frac{d\sigma_i}{d\Omega}\right)_M = \sum_j \left(\frac{d\sigma_{ij}}{d\Omega}\right)_A \quad (16)$$

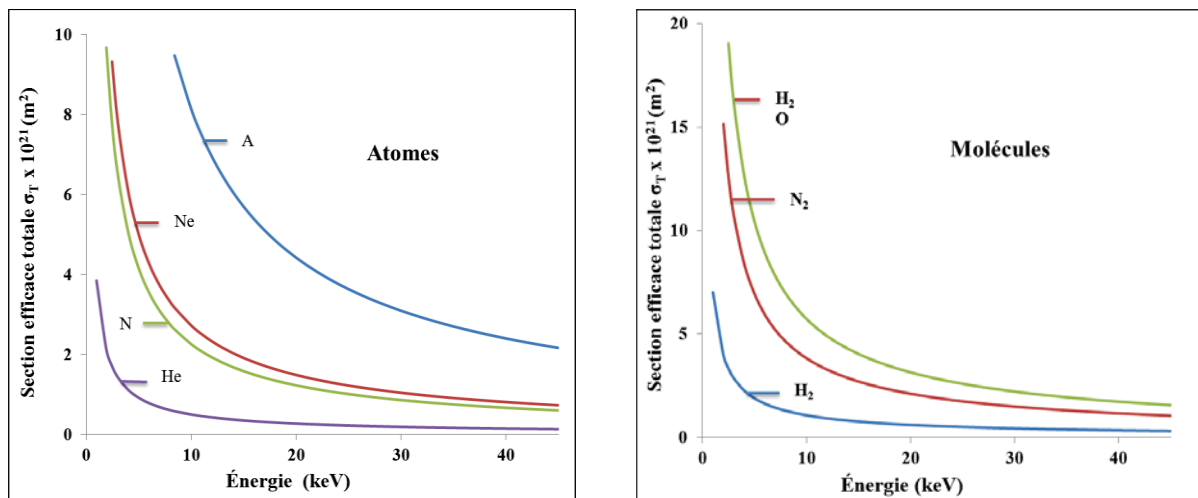


Fig. 3. La section efficace totale de certains gaz en fonction de l'énergie du faisceau d'électron primaire : a) gaz monoatomique, b) gaz moléculaire (Adapté de [Danilatos, 1988](#)).

Des observations expérimentales ont été comparées à des calculs théoriques ([Moncrieff and et al., 1979](#)) afin d'examiner et d'évaluer les effets de l'azote comme un milieu gazeux sur le contraste et la résolution dans un MEB-PV. Leur hypothèse était fondée sur l'utilisation de la

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

section efficace différentielle dérivée théoriquement par Lenz ([Lenz, 1954](#)), en prenant en compte la diffusion dans un milieu de type gaz moléculaire. Ces auteurs ont constaté que leurs résultats expérimentaux sont en bon accord avec les calculs théoriques. Ainsi, ils ont montré que la théorie concernant les sections efficaces différentielles de diffusion pour des atomes d'une cible solide est également applicable pour les sections efficaces différentielles de diffusion des atomes d'une cible gazeuse.

Une étude plus approfondie a été menée par Farley et Shah ([Farley and Shah, 1990a](#)) en suivant les mêmes procédures et les mêmes hypothèses que celles utilisées par ([Moncrieff et al., 1979](#)). Les mesures consistent à investiguer les mécanismes de diffusion du faisceau d'électrons énergétiques dans un milieu gazeux (vapeur d'eau ou d'azote). Ces essais ont montré qu'il existe une différence importante entre les deux méthodes pour calculer la section efficace totale. Les valeurs des sections efficaces totales calculées étaient 50% plus élevées pour la même énergie du faisceau d'électrons. L'utilisation de différents rayons atomiques effectifs pourrait être à l'origine de cette différence.

En se basant sur le modèle de diffusion simple avec l'hypothèse que seules les collisions élastique ont eu lieu, Gauvin ([Gauvin, 1999](#)) a montré à l'aide de la simulation Monte Carlo que l'utilisation modèle de Rutherford pour les sections efficaces élastiques est essentiel pour l'interprétation correcte de la micrographie des rayons X et aussi pour une utilisation optimale du microscope.

Un autre important travail consacré à l'étude de la diffusion des électrons dans un MEB-PV a été publié par Danilatos ([Danilatos, 1988, 1990e](#)). Contrairement aux auteurs précédents qui ont utilisé le modèle simple de diffusion pour calculer la section efficace totale des gaz, le modèle de diffusion multiple a été utilisé dans cette étude rigoureuse (théorique et expérimentale). Ce modèle est considéré comme un modèle utile pour connaître après la diffusion des électrons le profil du faisceau, sa distribution et la taille du Skirt. C'est pour cette raison que ces dérivations adaptées par Danilatos ([Danilatos, 1988](#)) sont généralement considérées comme les principales équations pour décrire théoriquement la section efficace totale de diffusion.

Kadoun et ses collègues ([Kadoun et al., 2003a](#)) ont étudié l'influence de trois atmosphères gazeuses différentes (argon, hélium et azote) sur le profil du faisceau d'électrons. A l'aide des simulations Monte Carlo et des résultats expérimentaux, les auteurs montrent que l'hélium

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

possède une faible section efficace élastique par rapport aux autres gaz testés. Ces auteurs recommandent l'utilisation de l'hélium comme un gaz de choix pour réduire l'effet de la diffusion du faisceau d'électrons (l'effet du Skirt).

Rattenberger et ses collègues ([Rattenberger et al., 2009](#)) ont présenté une méthode expérimentale pour mesurer la section efficace de différents gaz en utilisant une cage de Faraday double. Récemment, Wight et Konicek ([Wight and Konicek, 2012](#)) ont utilisé la même méthode avec un range de pression large (de 27 à 665 Pa). Les essais expérimentaux étaient réalisées avec de la vapeur d'eau, de l'azote et de l'air ambiant pour des énergies de faisceau d'électrons primaires entre 5 et 30 keV. Leurs résultats étaient très proches des résultats issus des tableaux théoriques de Danilatos ([Danilatos, 1988](#)). Cependant, les valeurs obtenues sont inférieures aux valeurs théoriques. Danilatos propose dans son dernier article ([Danilatos, 2013](#)) une autre méthode plus sûre, à partir de laquelle les sections efficaces de diffusion peuvent être obtenues avec une précision et une fiabilité élevées. La méthode est basée sur l'exploitation des profils d'intensités acquises quand le faisceau d'électron balaye à travers une interface fine et nette. Les valeurs des sections efficaces mesurées en utilisant cette méthode sont supérieures aux valeurs théoriques. D'une manière générale, les valeurs des sections efficaces obtenues jusqu'à maintenant ne sont pas définitives ainsi que la différence entre les résultats théoriques et expérimentaux restent toujours sans explication convaincante.

I.3.2) Statistiques de l'interaction électron-gaz dans un MEB-PV:

Le comportement statistique d'un électron qui traverse une couche de gaz d'une épaisseur Z peut être divisé en deux parties: 1- L'électron non diffusé qui se déplace librement le long de la couche du gaz sans collision. 2- L'électron diffusé qui entre en collision avec les atomes/molécules du gaz. La collision peut se produire n'importe où et l'électron peut dévier dans n'importe quelle direction sous un angle θ (Fig. 4). Comme mentionné ci-dessous, on peut se servir de la fonction de distribution de Poisson comme un excellent modèle mathématique pour illustrer la nouvelle distribution du faisceau résultant des collisions entre les électrons avec les atomes/molécules du gaz. Il est bien connu que la probabilité de distribution $P(X)$ d'un électron qui est diffusé X fois sera donnée par l'équation suivante:

$$P(X) = \frac{m^X e^{-m}}{X!} \quad (17)$$

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

Avec,

$$m = \sigma_T \int n(Z) dz \quad (18)$$

m est le nombre moyen de collision par électron, où σ_T est la section efficace totale de diffusion, n est la concentration des particules du gaz et Z est la distance parcourue par un électron entre le diaphragme final et la surface de l'échantillon. Si le gaz est suffisamment dilué ou la distance Z est très faible, m peut être écrit comme suit ([Danilatos, 1990c](#)):

$$m = \sigma_T \cdot n \cdot Z \quad (19)$$

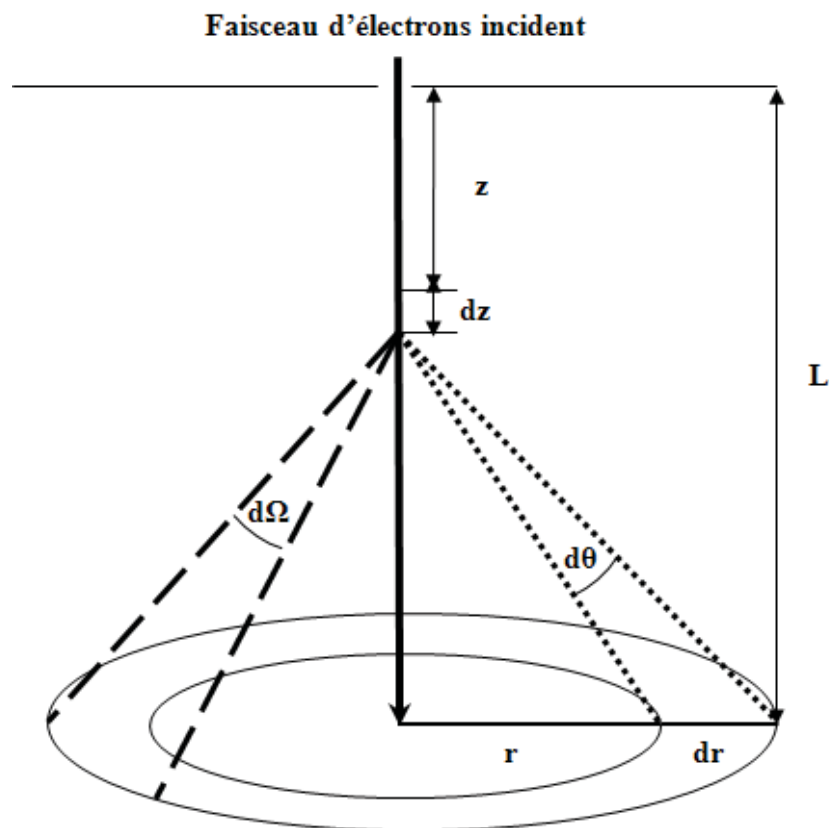


Fig. 4. Collision d'un électron dans un environnement gazeux entre l'ouverture de limitation de pression PLA et la surface de l'échantillon, l'électron diffuse sous un angle $d\theta$ et à une distance dz (sous un angle solide $d\Omega$).

Pour un gaz donné à l'intérieur de la chambre d'analyse d'un MEB-PV considéré comme un gaz idéal avec une pression donnée P_0 , on peut déterminer n_0 par la température du gaz absolue T_0 et la constante Boltzmann k_0 selon l'équation :

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

$$n_0 = P_0 / k \cdot T_0 \quad (20)$$

En plus, la distance moyenne entre deux collisions successives qui est définie comme le libre parcours moyen de l'électron L_e peut être calculée facilement par :

$$L_e = Z/m \quad (21)$$

Par la substitution de l'équation 22 dans l'équation 18 on peut obtenir:

Sans collision

$$P_1 = e^{(Z/L_e)} \quad (22)$$

$$P_1 = e^{(-\sigma_T \cdot n \cdot z)} \quad (23)$$

Avec collision

$$P_2 = \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot d\Omega \cdot n \cdot dz \quad (24)$$

$$d\Omega = 2 \cdot \sin \theta \cdot \delta\theta \quad (25)$$

Le long du trajet L , la probabilité totale pour qu'un électron incident soit diffusé sous un angle solide d'un espace annulaire de $2\pi \cdot r\delta r$ « où l'électron peut quitter la direction z » est donnée par le produit $P_1 \cdot P_2$:

$$P_1 \cdot P_2 = \int_0^L e^{(-\sigma_T \cdot n \cdot z)} \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot d\Omega \cdot n \cdot dz \quad (26)$$

Ce qui est équivalent à :

$$p(r) \cdot 2\pi \cdot r\delta r \quad (27)$$

Où $p(r)$ présente la probabilité de distribution de collision

I.3.3) Régimes de diffusion:

Il est très important d'être en mesure d'estimer la quantité d'électrons diffusés du faisceau primaire. Ceci bien que le processus de la diffusion soit considéré comme un procédé discret,

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

ce qui signifie que chaque électron qui subit des événements de diffusion entre le diaphragme final et la surface de l'échantillon a un nombre bien défini de collisions.

La distribution statistique des électrons diffusés dans les gaz est généralement donnée par la fonction de distribution de probabilité de Poisson. Par conséquent, les résultats de la diffusion basée sur le nombre moyen de collision de tous les électrons (m) permettent de définir trois différents régimes de diffusion ([Danilatos, 1988](#)): (1) Le régime de simple diffusion « single-scattering » ($m < 0,355$): dans ce cas, 95% des électrons primaires souffrent seulement une ou zéro collision qui représente le régime de diffusion minimal. (2) Le régime d'oligo diffusion « oligo-scattering » ($0,355 < m < 3$): présente le régime de diffusion partielle où 5 à 95% des électrons primaires passent sans être entré en collision avec les atomes du gaz. La plupart des microscopes électroniques à balayage à pression variable fonctionnent à ce régime où les effets de la diffusion sur le faisceau primaire deviennent significatifs. (3) Le régime de multiple diffusion « plural-scattering » ($m > 3$): présente le régime de diffusion complète où plus de 95% «au moins» des électrons du faisceau primaire sont diffusés. Le régime de multiple diffusion limite la capacité du microscope électronique surtout pour la microanalyse des rayons X.

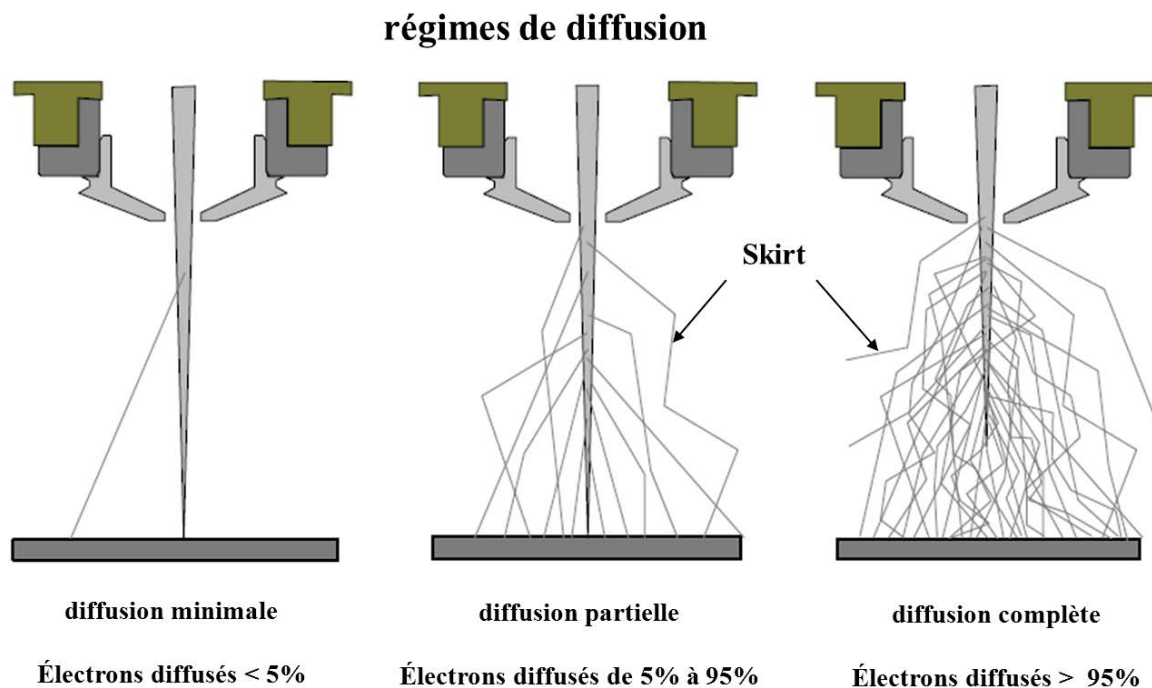


Fig. 5. Les différents régimes de diffusion pour un faisceau d'électrons traversant un milieu gazeux (Adapté de [Philips et al., 1996](#)).

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

En fait, cette définition n'est seulement qu'une manière de décrire le phénomène de diffusion des électrons en milieu gazeux. En plus, il n'y a pas d'expériences qui prouvent directement cette définition. D'un point de vue général, les régimes de diffusion simple, oligo et multiple existent simultanément dans la chambre d'analyse du MEB-PV, parce que l'interaction électron-gaz est un processus aléatoire.

I.3.4) Description du phénomène de « Skirting»:

I.3.4.1) Faisceau d'électron primaire non diffusé :

Dans un mode simple de diffusion où chaque atome de l'échantillon est excité par un électron diffusé, le signal émis sera proportionnel au courant de ces électrons diffusés. Une expression mathématique pour calculer la fraction de faisceau non diffusé a été établie par Danilatos ([Danilatos, 1988](#)), cette formule décrit l'influence du phénomène du Skirt sur le profil du faisceau d'électrons primaires.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\left(\frac{P \cdot L \cdot \sigma_T}{k \cdot T}\right)} \quad (28)$$

I / I_0 : La fraction du faisceau non diffusée

P: La pression (Pa)

L: La distance de travail (m)

σ_T : La section efficace totale du gaz (m^2)

k: La constante de Boltzmann ($J \cdot K^{-1}$)

T: La température (K).

Le rôle des paramètres expérimentaux tels que la pression et la distance de travail sont clairement mis en évidence (Fig. 6). L'augmentation de l'un ou de l'autre de ces paramètres augmente le phénomène de diffusion du faisceau d'électrons. En outre, la tension d'accélération est indirectement impliquée. Lorsque la tension d'accélération augmente, la fraction des électrons diffusés sera diminuée.

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

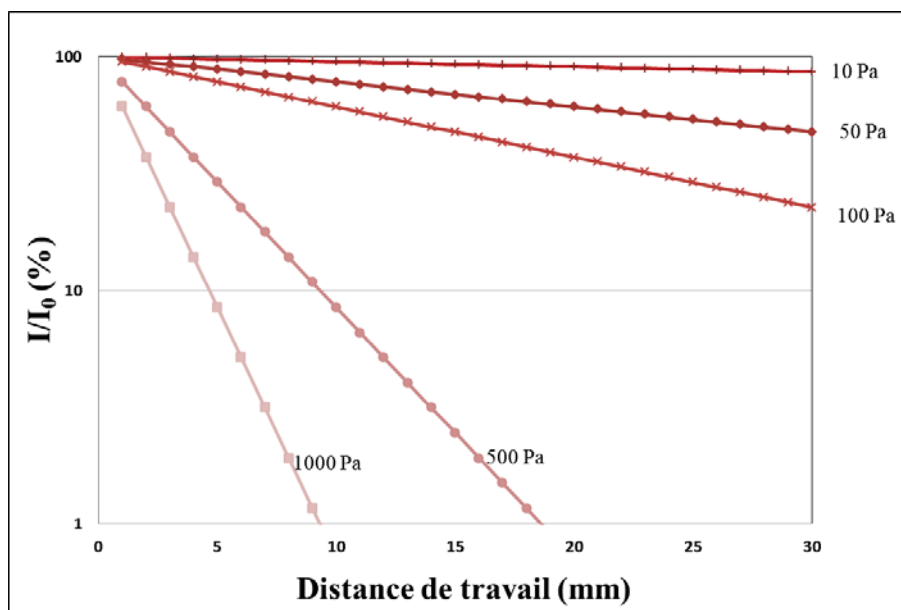


Fig. 6. La perte du faisceau primaire due à la diffusion des électrons par les atomes du gaz tel que calculé par l'équation (28). Diverses pressions de vapeur d'eau (de 10 à 1000 Pa) avec une énergie de faisceau de 20 keV. (Adapté de [Danilatos, 1988](#)).

Il a été montré théoriquement que la quantité des électrons diffusés augmente avec l'augmentation du numéro atomique Z du gaz en raison de sa section efficace élevée ([Moncrieff et al., 1979](#)). Cela signifie que l'utilisation d'un gaz de faible numéro atomique à une pression donnée réduirait forcément le courant du faisceau diffusé. Pour prouver expérimentalement ces calculs théoriques, de nombreux essais ont été réalisés afin de pouvoir choisir le gaz potentiellement utile (dans le sens où la taille et l'intensité du faisceau diffusé – Skirt- soient réduits). Seuls les gaz avec un numéro atomique plus faible peuvent satisfaire à cette condition. Stowe et Robinson ([Stowe and Robinson, 1998](#)) ont proposé une solution intéressante par l'utilisation de l'hélium comme un gaz d'imagerie dans un MEB-PV. La principale conclusion de leur travail est que les problèmes liés au phénomène de Skirt sont fortement réduits malgré l'effet sur l'efficacité de l'hélium à neutraliser les charges sur la surface de l'échantillon analysé.

Adamiak et Mathieu ([Adamiak and Mathieu, 2000](#)) ont également considéré que l'utilisation de l'hélium est une solution pratique pour réduire l'effet du Skirt. Mais, il a été considéré comme insuffisant pour permettre d'extraire des informations précises en microanalyse quantitative réalisé par le spectromètre EDS ([Kadoun et al., 2003a](#)).

I.3.4.2) Rayon du Skirt :

Après la diffusion par le gaz, la redistribution des électrons autour du faisceau primaire forme ce qu'on appelle le Skirt. Diverses expressions ont été proposées pour calculer le rayon du Skirt (r_S). Parmi ces équations, on trouve celle proposée par Reimer ([Reimer, 1984](#)) où tous les principaux paramètres expérimentaux (E , P , L , Z ...) sont utilisés à partir d'un modèle analytique simple:

$$r_S = \frac{364 \cdot Z}{E} \cdot \left(\frac{P}{T}\right)^{1/2} \cdot L^{3/2} \quad (29)$$

Où L présente la longueur du trajet des électrons dans le gaz (distance de travail) en mètres; p est la pression en Pa; la température T est exprimée en kelvin, Z est le numéro atomique du gaz, l'énergie E est exprimé en électron volts. La Fig. 7a montre l'élargissement du faisceau d'électrons (rayon de Skirt) calculé par l'équation (29) en fonction de la pression et en fonction du numéro atomique du gaz. La longueur du trajet des électrons dans le gaz joue aussi un rôle très important sur l'augmentation de rayon de Skirt (Fig. 7b). Il faut noter que l'équation (29) et d'autres alternatives ont été obtenues avant la découverte du régime d'oligo diffusion dans MEB-PV. Danilatos a montré que les équations de r_S obtenues en utilisant le régime d'oligo diffusion sont fondamentalement différentes des équations obtenues en utilisant le régime de multiple diffusion où nous avons un faisceau d'électrons diffusé presque complètement. Cela est basé sur l'approche indiquant que le rayon de Skirt n'est pas nul lorsqu'on approche de la pression zéro à une distance (L) fixe. En effet, c'est seulement la probabilité qu'aucun événement de diffusion ne se produit à cette pression. Ceci est important pour comprendre que le rayon de Skirt est fini (c'est à dire qu'il prend une certaine valeur et non pas zéro) même à faible probabilité lorsque la diffusion se produit. En conséquence de cette définition, il est clair que les équations obtenues en utilisant le régime de multiple diffusion ne sont plus valables dans des conditions expérimentales de simple ou oligo diffusion. Par contre, les équations proposés par Danilatos sont les résultats d'un simple lissage d'une partie des courbes théoriques et à notre avis, ne sont pas universelles. On peut confirmer cet avis par l'équation qui donne la relation entre le nombre moyen de collision (m) et la pression:

$$m = 7.243 \times 10^{22} \frac{\sigma_t}{T} pL \quad (30)$$

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

De cette équation, lorsque la pression égale à zéro implique que $m = 0$, ce que signifie qu'il n'y a pas de collision entre les électrons et les gaz. Dans ce cas, le rayon de skirt est nul et nous pouvons constater que l'approche utilisée par Danilatos est contrariée montrant que ces modèles ne sont pas exacts. En conclusion, les équations proposées jusqu'à maintenant nécessitent encore un travail d'approfondissement pour pouvoir avoir une formule universelle qui calcule le rayon de Skirt avec précision.

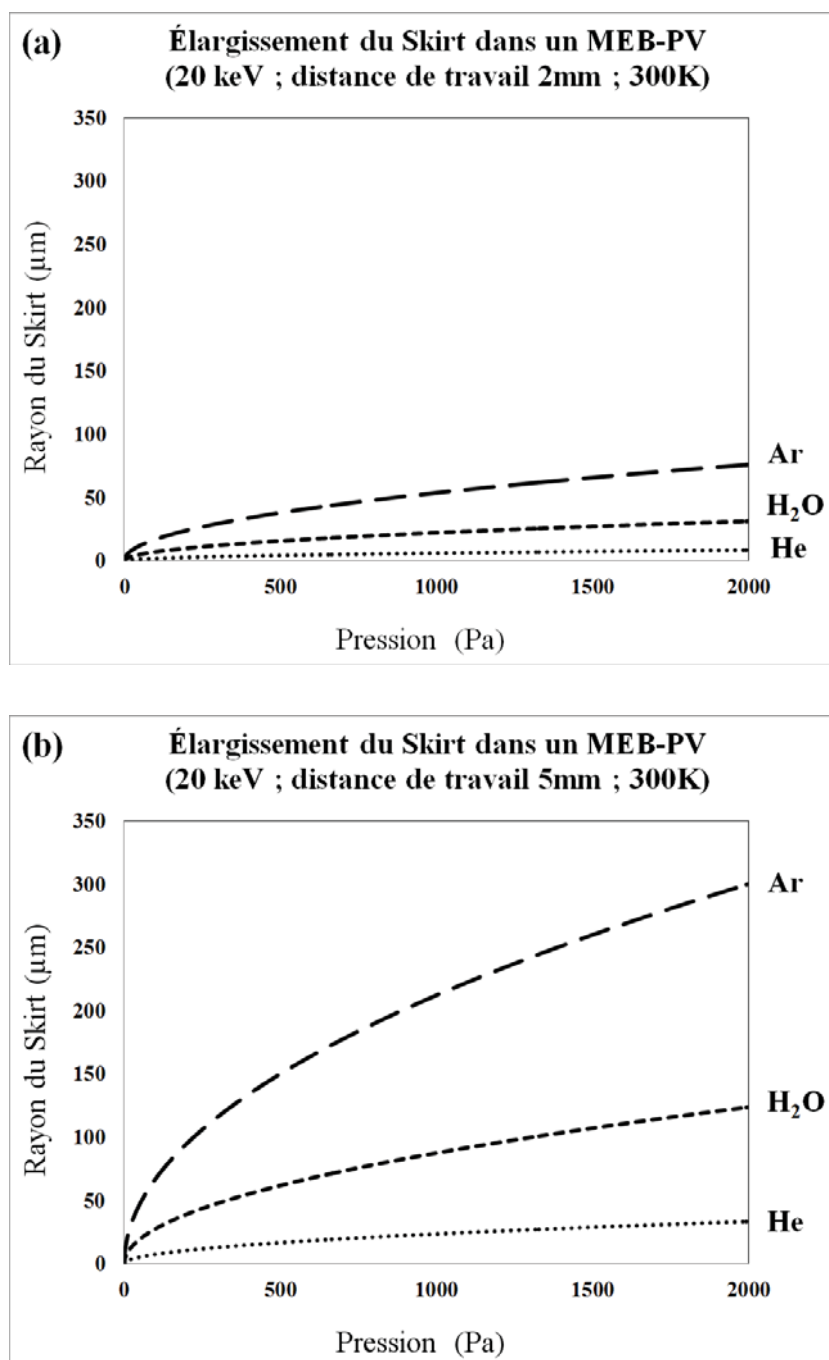


Fig. 7. Le rayon du Skirt dans différents gaz avec deux distances de travail différentes (a) 2 mm; (b) 5 mm, à une énergie du faisceau de 20 keV.

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

Des observations expérimentales ont révélé que le rayon du Skirt varie linéairement avec la pression ([Carlton, 1997](#); [Doehne and Bower, 1993](#)). Ces chercheurs ont suggéré aussi que la variation de l'intensité du Skirt (fraction diffusé) avec la pression et/ou avec la distance de travail est beaucoup plus importante que la variation du rayon de Skirt. L'utilisation de la simulation Monte Carlo indique que le rayon du Skirt est totalement indépendant de la pression jusqu'à 2 Torr si le gaz hélium est utilisé comme le gaz d'imagerie dans la chambre d'analyse du MEB-PV ([Kadoun et al., 2003a](#)).

I.4) Microanalyse X :

Il convient de mentionner que l'émission de rayons X caractéristique sous l'impact d'un faisceau d'électrons dans un MEB est largement utilisée comme un outil d'analyse puissant. Différents modes de fonctionnement sont disponibles, y compris l'analyse quantitative en mode pointé, en mode « line-scan » ainsi en mode balayage ou la cartographie des distributions en surface de plusieurs éléments à la fois.

I.4.1) MEB Conventionnel :

On distingue deux types de rayons X émis lors de l'interaction inélastique électron/matière :

1) Les rayons X émis quand les électrons incidents sont ralentis soudainement par la matière, ce qu'on appelle le rayonnement de freinage ou de fond continu (Bremsstrahlung). 2) les rayons X émis suite au processus de relaxation des atomes ionisés par les électrons incidents, connus sous le nom de rayons X caractéristiques. Dans le MEB conventionnel, ces deux types de rayons X sont collectés par un détecteur spécifique pour former le spectre de la distribution d'intensité des rayons X.

I.4.1.1) Fond continu :

La décélération de l'électron incident du faisceau primaire se fait quand cet électron entre en collision inélastique avec le champ coulombien du noyau atomique de l'échantillon. Ce type de collision est toujours accompagné par l'émission d'un rayon X d'une énergie égale à celle perdue par l'électron incident. Le rayon X généré peut avoir une énergie comprise entre 0 et l'énergie de l'électron incident qui peut renoncer à la totalité de son énergie dans un événement unique. Si le rayon X a la même énergie que l'électron incident, une limite supérieure sera imposée à la distribution en énergie dans le spectre du fond continu appelé

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

«Duane-Hunt limit». La loi classique de Kramers largement utilisé pour la prédiction de l'intensité du fond continu (I_C) à n'importe quelle énergie E_X est donnée comme suit :

$$I_C \approx \frac{iZ(E_0 - E_X)}{E_X} \quad (31)$$

Où, i est le courant d'électron, Z est le nombre atomique moyen et E_0 est l'énergie du faisceau d'électron. L'équation (31) est le résultat de combinaison de la section transversale continue avec le modèle à perte énergétique d'électrons. Il faut noter que la probabilité pour créer des photons X de hautes énergies de type Bremsstrahlung est plus faible par rapport à des photons X de faibles énergies. La forme typique du fond continu dans le spectre montre clairement que le nombre des photons X hautement énergétiques est faible (Fig. 8). En conséquence, un élément de nombre atomique élevé donnera dans les mêmes conditions un fond continu de freinage plus intense qu'un élément de nombre atomique inférieur.

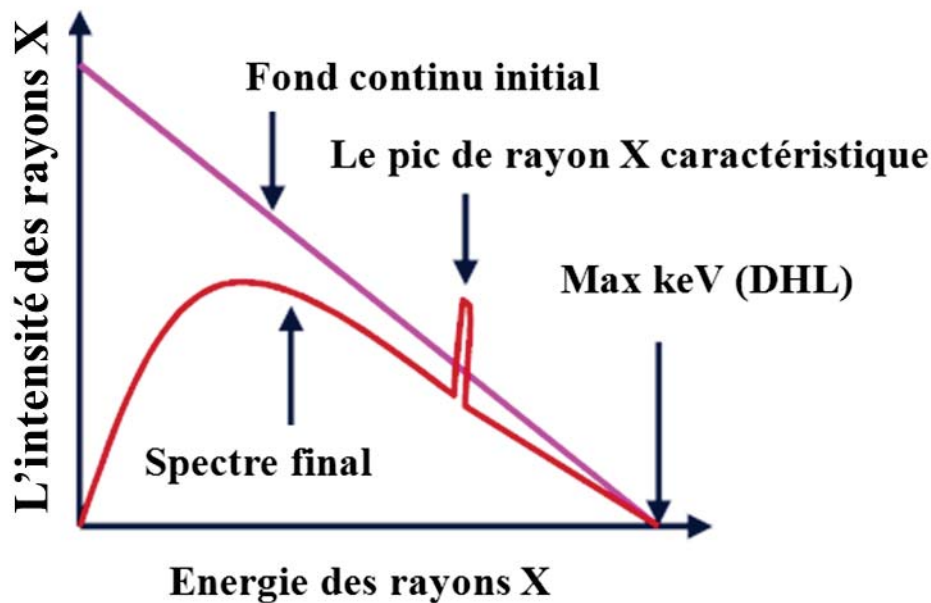


Fig. 8. Spectre de rayons X simplifié.

I.4.1.2) Rayonnement X caractéristique :

Parmi les conséquences de l'interaction inélastique entre l'atome de l'échantillon et l'électron énergétique du faisceau primaire se trouve l'éjection d'un électron du cortège électronique interne de l'atome. Après une très courte durée de vie, cet atome ionisé (excité) revient à son état initial par un processus de désexcitation. C'est-à-dire, le vide créé dans les couches internes par le départ d'un électron sera comblé par un autre électron des couches externes.

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

Ce processus est aussi accompagné par l'émission de rayons X caractéristiques de cette transition, qui vont se superposer au spectre du rayonnement continu. Le rayonnement est dit secondaire (ou de fluorescence) s'il est généré par des rayons X énergétiques de type Bremsstrahlung ou par un autre élément adjacent. L'intensité du rayonnement X caractéristique mesuré d'un élément dépend principalement de la section efficace d'ionisation du niveau concerné qui à son tour dépend du taux d'excitation. Ce taux d'excitation appelé « surtension U » est calculé par le ratio de l'énergie du faisceau (E_0) sur l'énergie de l'excitation critique (E_C). Généralement, une bonne pratique de la microanalyse X nécessite une surtension supérieure à 2 pour une émission X suffisamment au-dessus du fond continu.

I.4.1.3) Phénomène d'absorption des rayons X

Pendant leurs parcours vers la surface de l'échantillon, les deux types de rayons X générés par le faisceau d'électron (Caractéristiques ou Bremsstrahlung) peuvent subir des interactions avec les atomes de l'échantillon. Le principal résultat de ces interactions est l'absorption de rayons X dans la matière par trois types de mécanisme : la diffusion Rayleigh, la diffusion Compton et l'effet photoélectrique. Le mécanisme d'absorption le plus important est l'effet photoélectrique où le photon X est complètement absorbé. En effet, la probabilité pour qu'un photon de rayons X soit absorbé et qu'un photoélectron soit produit est très élevée si l'énergie de ce photon X est égale à l'énergie d'ionisation critique d'un électron d'un autre élément dans l'échantillon. Une partie de l'énergie absorbée sert à arracher l'électron de sa couche atomique interne puis l'énergie qui reste sera transformée en énergie cinétique de l'électron éjectée. Par conséquent, quelques rayons X générés dans l'échantillon par le faisceau d'électrons primaires ne seront pas émis. L'atténuation de l'intensité des rayons X dans la matière est décrite par la loi de Beer-Lambert :

$$I/I_0 = \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)(\rho x)\right] \quad (32)$$

ρ = densité (g.cm^{-3})

μ = coefficient d'atténuation linéaire totale d'un matériau i et pour une énergie E (cm^{-1})

ρx = épaisseur traversé (g.cm^{-2})

μ / ρ = coefficient d'atténuation massique (cm^2g^{-1})

Il existe dans la littérature des tables qui donnent les valeurs numériques des coefficients d'absorption massique pour chaque élément absorbé et pour différents matériaux absorbants.

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

La connaissance de ces valeurs est très importante en ce qui concerne la correction d'absorption en analyse quantitative par spectrométrie X. Généralement, le coefficient massique d'atténuation diminue d'une manière continue avec l'augmentation de l'énergie de rayons X. L'exception est marquée à l'énergie du "seuil d'absorption" qui correspond à l'énergie nécessaire pour éjecter un électron. Ainsi, le coefficient massique d'atténuation augmente brusquement puis re-diminue de la même manière que précédemment. Ces discontinuités dans les spectres d'absorption appelées seuils d'absorption donnent des informations sur la structure électronique des atomes dans un matériau, autrement dit, la technique EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

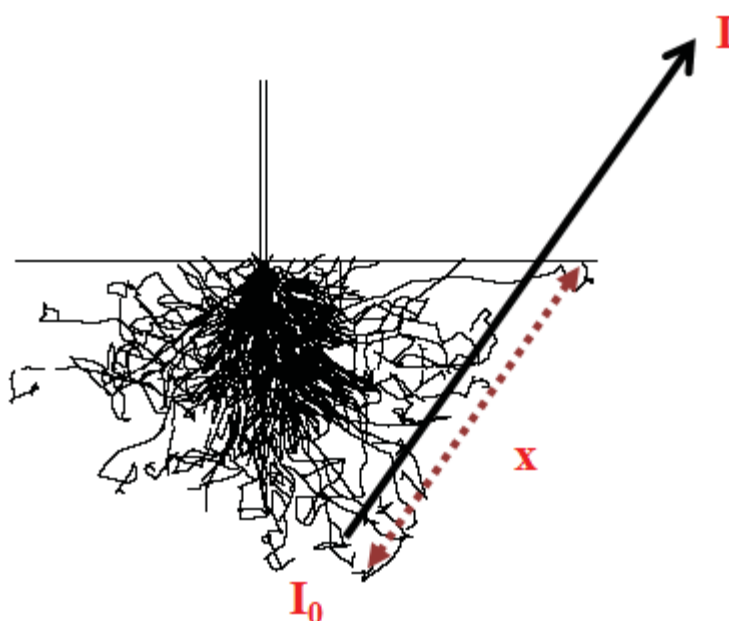


Fig. 9. L'absorption des rayons X à l'intérieur de l'échantillon réduit l'intensité émise.

I.4.1.4) Phénomène de Fluorescence secondaire des rayons X :

A la différence du rayonnement X primaire causé par l'ionisation direct par les électrons incidents, le phénomène d'absorption d'un photon X primaire pour produire un autre photon X moins énergétique est appelé « fluorescence secondaire ». Ce processus peut se produire loin de celui de l'émission primaire et il contribuera à la dégradation de la résolution spatiale avec un excès d'intensité des rayons. Pour les rayons X caractéristiques, l'efficacité de production des rayons X secondaires est plus grande pour des énergies de rayons X juste au-dessus de l'énergie d'absorption de l'élément concerné qui peut également être estimée en comparant les coefficients massiques d'atténuation. Les rayons X secondaires générés par

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

les rayons X caractéristiques ou par Bremsstrahlung seront désignés par les mots fluorescence caractéristique et fluorescence Bremsstrahlung respectivement. À leur tour, les rayons secondaires peuvent interagir avec la matière et produire des radiations de 3ème génération, et ainsi de suite. Dans la pratique, la contribution des photons de 3ème et plus au spectre mesuré est très faible et peut être négligée.

I.4.1.5) La résolution spatiale des rayons X en mode « High-vacuum » :

La résolution spatiale des rayons X est généralement limitée par l'élargissement du faisceau d'électrons dans l'échantillon. Le plus grand volume d'interaction résultant de l'élargissement du faisceau dans la matière lors de l'interaction électron-matière est le volume d'interaction des rayons X (car l'absorption des rayons X est inférieure à celle des électrons). Parfois, il peut même dépasser celui du volume d'interaction d'électrons à cause de phénomène de fluorescence des rayons X ([Goldstein, 2003a](#)). Le problème avec les équations proposées pour calculer la distance en profondeur de génération des rayons X caractéristique (c.f. équation 4) est que le phénomène d'absorption et de la fluorescence secondaires des rayons X n'est pas pris en compte. En effet, la distance en profondeur d'émissions des rayons X est plus grande que la distance en profondeur de génération des rayons X. Par contre, c'est l'inverse qui va se produire si la fluorescence secondaire des rayons X devient significative. Dans ce cas, la fluorescence secondaire peut nous fournir non seulement des résultats quantitatifs erronés, mais aussi conduire à une mauvaise interprétation qualitative, en particulier dans l'analyse des éléments traces (ou à l'interface de deux phases) ([Llovet and Galan, 2003](#)). Une équation universelle a été établie par Gauvin ([Gauvin, 2012](#)) pour calculer la distance en profondeur d'émission des rayons X en tenant en compte l'effet de l'absorption des rayons X:

$$R_X = \ln\left[-\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)\lambda_X \sin\psi \left[1 - \exp\left(-\frac{X_G}{\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)\lambda_X \sin\psi}\right)\right]\right] \quad (33)$$

Où λ_X est le libre parcours moyen d'absorption des rayons X caractéristique, ψ est l'angle solide du détecteur EDS, α est la fraction des rayons X échappés de l'échantillon. La largeur de génération et d'émissions des rayons X est moins connue et peu discutée dans la littérature. En partie, la distribution des rayons X en largeur est expérimentalement difficile à déterminer. La technique appropriée pour étudier les distributions de signaux latéraux est la simulation de Monte Carlo (MC) de la trajectoire des électrons.

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

I.4.2) MEB à pression variable :

I.4.2.1) La résolution spatiale des rayons X en mode « Low-vacuum » :

La spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS) conçue à l'origine pour la microanalyse X dans le MEB classique a été aussi incorporée dans le MEB à pression variable. Des difficultés inhérentes se présentent lors de l'analyse X, spécialement la dégradation de résolution spatiale des rayons X, à cause de la diffusion des électrons et la formation du Skirt. Plusieurs approches ont été proposées pour contourner ce problème. À cet égard, la microanalyse X doit être réalisée dans des conditions expérimentales adéquates résumées comme suit :

- La plus basse pression possible (mais suffisant pour éliminer l'effet de charge).
- La distance de travail doit être courte et suffisante.
- L'étalonnage des mesures (en prenant en considération l'effet du skirt).

I.4.2.2) Les effets de « Skirting » sur la microanalyse X :

Un certain nombre d'articles ont été publiés sur l'étude des problèmes imposés par le phénomène de Skirt qui peut considérablement modifier les résultats obtenus de la microanalyse X ([Danilatos, 1994b](#); [Gilpin and Sigeo, 1995](#); [Khouchaf and Boinski, 2007](#); [Mansfield, 2000](#); [Mathieu, 1998](#); [Sigeo and Gilpin, 1994](#)). Le phénomène de diffusion du faisceau d'électrons dans un MEB-PV implique clairement qu'il y a une contribution importante au spectre EDS lors de l'analyse X: 1) des signaux émis des atomes de l'environnement gazeux, 2) des signaux émis par l'échantillon loin du point d'impact du faisceau d'électrons primaire. Ces signaux parasites de rayons X limitent les performances de la microanalyse X et diminuent la résolution latérale. Premièrement, on considère tout d'abord le cas de la contribution des signaux du gaz sur la qualité du spectre EDS. Les rayons X caractéristiques et le bruit de fond (Bremsstrahlung) se sont produits lorsque les électrons du faisceau primaire (également les électrons rétrodiffusés de l'échantillon) interagissent inélastiquement avec les atomes du gaz. Les pics des rayons X dus à la présence d'un environnement gazeux sont facilement détectables sur le spectre EDS où leur intensité augmente lorsqu'on augmente la pression. D'autre part, une baisse progressive de l'intensité maximale du spectre de la zone d'intérêt est due à la diffusion élastique entre les électrons primaires et les atomes du gaz en formant le Skirt. En effet, la diffusion élastique conduit considérablement à la réduction de l'intensité du courant de faisceau primaire sur la surface à analyser, ce qui dégrade de manière significative la résolution spatiale de la microanalyse X.

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

Il y a également une contribution du faisceau non focalisé sur le vrai spectre issu de la zone d'intérêt de l'échantillon. Les électrons diffusés donnent des raies caractéristiques et un bruit de fond correspondant à leurs points d'impacts sur la surface de l'échantillon. En conséquence, les rayons X produits par ces électrons de « Skirt » sont difficiles à distinguer de ceux produits par le faisceau primaire non-diffusé. Cela affecte les résultats de la microanalyse X en modifiant le rapport signal sur bruit de l'EDS dans le MEB à pression variable.

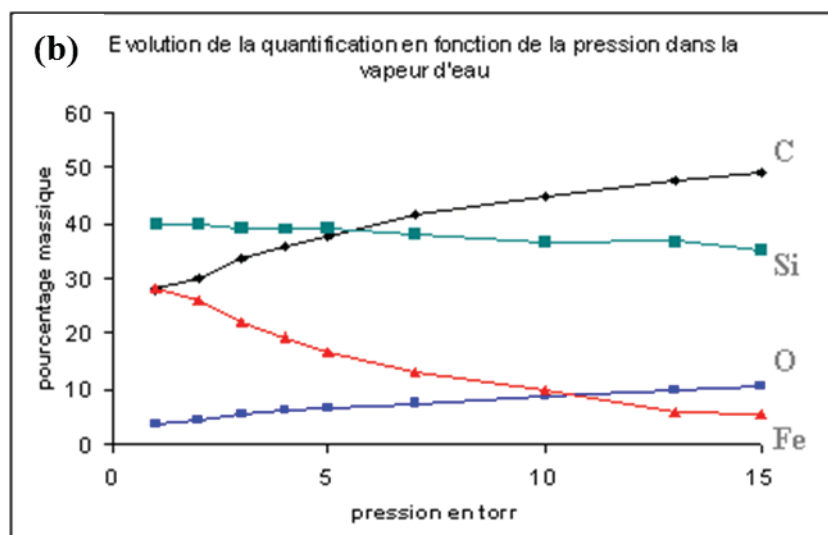
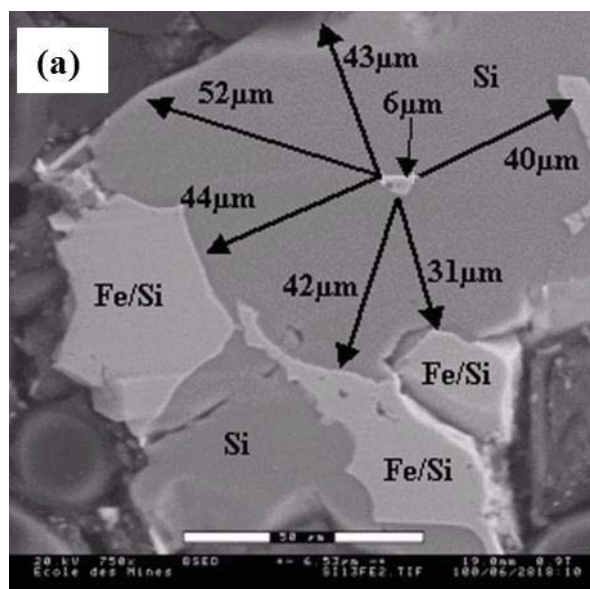


Fig. 10. Exemple qui montre l'effet du Skirt sur la microanalyse X. (a) : Une particule de fer (6 microns de taille) sur la surface d'une grande particule de silicium enrobée dans la résine. (b) : Evolution en pourcentage massique de différents éléments qui existent dans l'échantillon en fonction de la pression de vapeur d'eau ([Khouchaf and Verstraete, 2004](#)).

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

Khouchaf et Verstraet ([Khouchaf and Verstraete, 2004](#)) ont pu visualiser l'effet de skirt sur les résultats de la microanalyse X quantitative. La Fig. 10a montre leur expérience où ils ont focalisé un faisceau d'électrons sur une particule de fer (6 microns de taille) qui se trouve sur la surface d'une grande particule de silicium enrobée dans la résine. L'évolution en poids (%) des différents éléments (raies d'émission $K\alpha$) tels que fer, le silicium, l'oxygène et le carbone a été suivies en fonction de la pression de la vapeur d'eau (Fig. 10b). La contribution de l'élément oxygène sur le spectre considéré comme un artefact est clairement détectable. Cet artefact qui évolue progressivement avec l'augmentation de la pression de vapeur d'eau est forcément lié au phénomène du Skirt. En outre, la présence d'autres éléments comme le carbone et le silicium révèle la contribution importante de l'impact du faisceau diffusé loin de la zone d'intérêt « particule de fer ». Enfin, l'intensité du pic $K\alpha$ du fer diminue avec l'augmentation de la pression à l'intérieur de la chambre d'analyse, cela est dû à la perte significative du faisceau primaire atteignant la surface du fer. La pression joue un rôle très important sur la précision des résultats de la microanalyse X. Comme on peut le voir sur cet exemple, quand la pression augmente le Skirt aussi augmente, ainsi le nombre d'électrons qui interagissaient avec les particules de fer sont réduits. En plus, la fluctuation du faisceau d'électron primaire non diffusé est inévitable quand la durée d'acquisition est longue. Cela peut induire certaines erreurs dans les résultats de la microanalyse X. Khouchaf et Verstraete ([Khouchaf and Verstraete, 2002](#)) ont pu le prouver en utilisant le même échantillon et les mêmes conditions expérimentales présentés dans la Fig. 10a. Leurs résultats montrent que si la durée d'acquisition dépasse un temps de 180 secondes sous une pression de 1 Torr de la vapeur d'eau, le faisceau non diffusé se déplace de la zone d'intérêt et les résultats de la microanalyse X sont affectés. En effet, une diminution de la concentration en fer qui peut atteindre 15 % environ pour une durée d'acquisition de 1800 secondes (Fig. 11). Malheureusement, l'impact de la présence du gaz dans le MEB-PV (malgré ses avantages en imagerie) crée plusieurs problèmes pour la microanalyse des rayons X, comme la dégradation de la résolution spatiale et la perte de l'intensité du courant de faisceau incident.

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

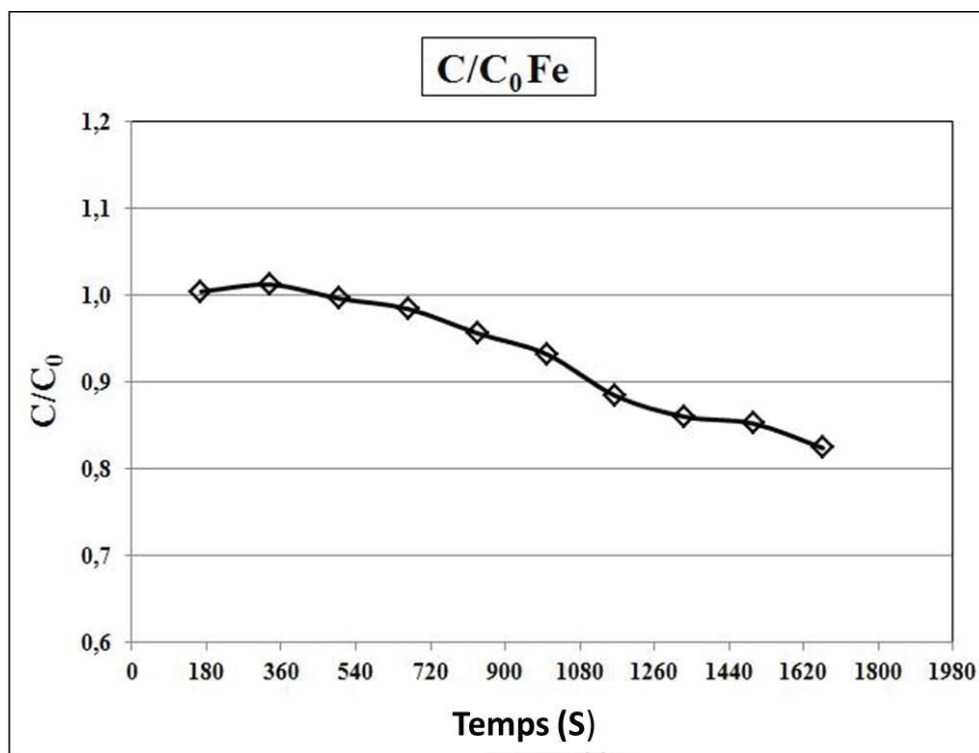


Fig. 11. La variation du rapport C/C_0 en fonction de la durée d'acquisition. C_0 et C sont respectivement la concentration du fer à $t_0 = 180$ s et celles mesurées à intervalle régulier (180 s) jusqu'à 1800s ([Khouchaf and Verstraete, 2002](#)).

I.4.2.3) Méthodes de correction :

I.4.2.3.a) Méthode de « Beam-stop » :

Le groupe de « RisØ National Laboratory » au Danemark avait proposé une méthode pour évaluer l'impact du Skirt sur la microanalyse des rayons X ([Bilde-Sorenson and Appel, 1996, 1997](#)). Cette technique dite "Beam-Stop Method" est basée sur la comparaison entre deux spectres acquis. Le premier spectre est enregistré à l'aide d'une aiguille fine d'un élément bien connu et qui n'est pas présent sur la surface de l'échantillon. Les pics du premier spectre sont constitués de la contribution des signaux générés par l'aiguille (de tungstène ou de platine généralement) et par ceux générés de la zone touchée par les électrons du Skirt. Le second spectre est acquis dans les mêmes conditions mais sans aiguille. Ce spectre contient les pics de la zone d'intérêt et les pics de la contribution du Skirt. Le vrai spectre dû seulement aux électrons non diffusés « qui présente la zone d'intérêt sans la contribution du Skirt » est obtenu lorsque les pics de l'aiguille sont supprimés du premier spectre. Puis le nouveau spectre obtenu est soustrait du deuxième spectre pour éliminer l'effet du Skirt. Cependant, l'utilisation de cette méthode n'est pas entièrement dépourvue d'inconvénients : elle exige une

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

consommation considérable de temps, le micromanipulateur pour arrêter le faisceau d'électrons non diffusé exige aussi un contrôle très précis, enfin la soustraction des pics n'est pas toujours parfaite ([Gauvin, 1999](#); [Mansfield, 2000](#)).

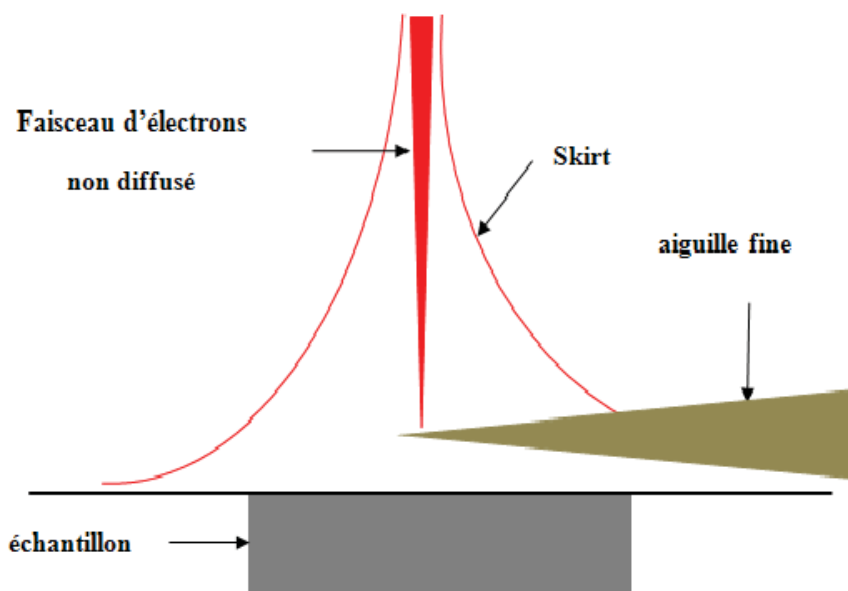


Fig. 12. Représentation schématique de la méthode "Beam-Stop Method".

I.4.2.3.b) Méthode de la variation de pression:

Doehne ([Doehne, 1997](#)) et le groupe de « RisØ National Laboratory » au Danemark ([Bilde-Sorenson and Appel, 1996, 1997](#)) ont présenté une autre méthode simple qui prévoit le vrai spectre que l'on obtiendrait dans le cas de non-diffusion "régime zéro-diffusion". Il a été supposé que la variation de l'intensité du Skirt avec la pression est beaucoup plus importante que la variation du rayon latéral du Skirt. En d'autres termes, la contribution apportée au vrai spectre par l'intensité de Skirt qui varie significativement avec la pression est beaucoup plus importante que la contribution apportée par la largeur du Skirt. La procédure exacte, décrite en détail par ([Doehne, 1997](#); [Mansfield, 2000](#); [Newbury, 2002](#)) consiste à enregistrer deux spectres à pression différente dans des conditions expérimentales identiques. Les deux spectres sont soustraits les uns des autres. Cela conduit à calculer l'intensité du spectre corrigée à une pression nulle et pour une distance de travail donnée. Par exemple, le spectre (A) est enregistré avec une intensité du Skirt produite par des électrons diffusés à une pression élevée. Dans des conditions expérimentales identiques, le spectre (B) est enregistré avec une pression moins élevée que celle du spectre (A). Le spectre corrigé (C) est calculé à "régime zéro-diffusion" comme suit:

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

$$C = B - ((A-B) * D) \quad (34)$$

Où D est un facteur d'ajustement empirique. En fait, le nombre de rayons X produits par le Skirt est considérablement réduits. L'inconvénient majeur de cette méthode est que la variation de l'intensité des rayons X avec la pression n'est pas toujours linéaire. D'autres chercheurs ont suggéré l'utilisation du cône étendu en dessous de la pièce polaire afin de minimiser l'effet du Skirt sur la microanalyse de rayons X. Cette technique a pour but d'abaisser la pression dans la chambre d'analyse et approcher le faisceau d'électrons de la surface de l'échantillon ([Bower et al., 1994](#)).

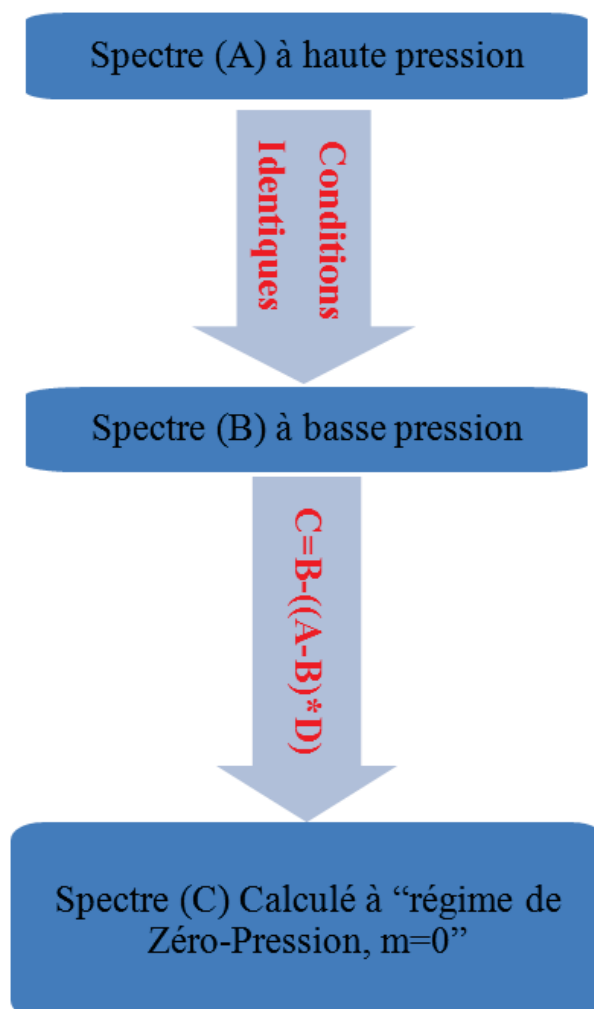


Fig. 13. Schéma simplifié de la méthode de la variation de pression.

I.5) Imagerie électronique :

I.5.1) MEB Conventionnel :

Pour créer une image dans le MEB, un faisceau d'électrons incident balaye l'échantillon à analyser. Les électrons émis de chaque position de la zone balayée sont recueillis par un détecteur d'électrons spécifique de très haute sensibilité. Deux types de détecteurs d'électrons sont principalement utilisés pour l'imagerie en microscopie électronique à balayage classique. Le détecteur utilisé pour l'imagerie d'électrons secondaires de type scintillateur (Everhart-Thornley). Ce détecteur est chargé d'une tension positive pour attirer les électrons vers le détecteur et améliorer le rapport signal sur bruit. Le détecteur utilisé pour l'imagerie d'électrons rétrodiffusés est un détecteur de type scintillateur ou à semi-conducteur. L'imagerie à haute résolution dans un MEB conventionnel se fait avec une chambre d'analyse sous vide poussé, typiquement de 10^{-3} à 10^{-5} Pa. L'imagerie des échantillons fragiles, non conducteurs, et sensibles au vide poussé nécessite une préparation préalable de l'échantillon (déshydratation par séchage + rendu conducteur par métallisation).

I.5.1.1) Imagerie en électrons secondaires :

Ce mode permet de faire des images de haute résolution de la morphologie des surfaces fines. Les électrons secondaires (ou secondary electrons SEs) qui ont une basse énergie (moins de 50 eV) et une zone émissive superficielle sont accélérés et captés par un détecteur de type « Everhart-Thornley ». Le flux d'électrons secondaires « dévié vers le détecteur par une grille polarisée positivement et placée devant le détecteur d'ESs » est transcrit en une luminosité sur un écran. La variation locale de l'intensité des électrons crée le contraste de l'image qui révèle à son tour la morphologie de la surface de l'échantillon analysé. Il convient de noter que le nombre d'ESs collectés à chaque point d'impact détermine l'aspect morphologique des images en électrons secondaires. En effet, les faces orientées vers le détecteur et les pentes génèrent plus d'électrons secondaires à cause de leurs grands volumes de génération par rapport à des surfaces plates. Cependant, les SEs qui proviennent des zones non « vues » par le détecteur arrivent en plus petite quantité. Ces zones apparaîtront plus sombres que les autres.

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

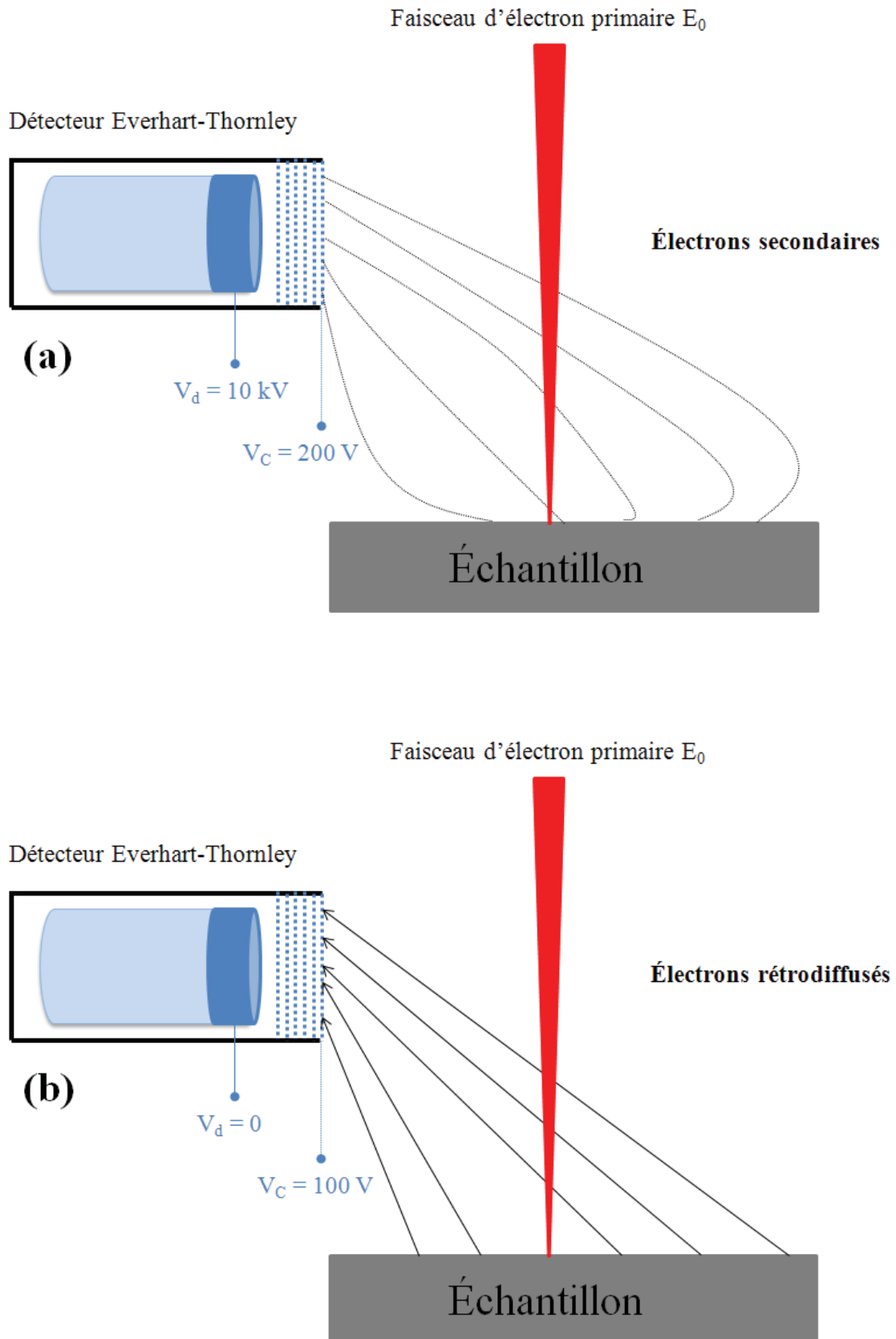


Fig. 14. Trajectoire des électrons émis lors de l'interaction électron-matière : (a) Détection des électrons secondaires; (b) Détection des électrons rétrodiffusés.

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

I.5.1.2) Imagerie en électrons rétrodiffusés :

Ce mode offre un contraste d'image en fonction de la composition élémentaire, ainsi qu'une topographie de la surface balayée. Les électrons rétrodiffusés (ou backscattered electrons BSEs) sont des électrons de hautes énergies qui peuvent s'échapper d'une distance plus profonde que les électrons secondaires. La résolution de la topographie de surface est moins bonne que celle en imagerie d'électrons secondaires. En raison de la diffusion élastique, la résolution en imagerie d'électrons rétrodiffusés dépend de la tension d'accélération et de la nature de la cible. La génération des BSEs est proportionnelle au numéro atomique de l'échantillon bombardé, cela traduit par un contraste de l'image en fonction de la composition. Dans une image d'électrons rétrodiffusés, un matériau avec un nombre atomique plus élevé est plus lumineux qu'un matériau avec un nombre atomique faible.

I.5.1.3) Résolution spatiale :

La résolution spatiale dans un MEB conventionnel dépend de divers paramètres expérimentaux ; par exemple le diamètre du faisceau d'électrons, l'énergie des électrons incidents et la nature de la matière ou plutôt le volume d'interaction résultant. Pour définir la résolution spatiale en mode « électrons rétrodiffusés », deux approches principales ont été proposées. Ces approches sont basées sur la simulation de l'interaction électron-matière de type Monte Carlo. La première approche consiste à considérer que la résolution spatiale est gouvernée par l'élargissement du faisceau d'électrons dans la matière ou par la distribution spatiale des BSEs ([Murata et al., 1992](#); [Yasuda et al., 1996](#)). Dans ce cas le profil d'émission des BSEs est le résultat de la convolution entre la distribution d'intensité dans la sonde primaire d'électrons avec la distribution des BSEs à la sortie de l'échantillon. Cela permet de définir la résolution latérale en mode BSEs en utilisant la largeur à mi-hauteur (FWHM) de cette distribution gaussienne. De ce fait, les images BSEs de haute résolution sont obtenues de deux manières: en sondant l'échantillon par un faisceau d'électron à faible énergie, ou en utilisant la méthode de « low-loss electron » qui définit le pic de Murata permet de ne collecter que les BSEs qui ont une énergie égale « approximativement » à E_0 et dont les points de sortie seront proches du point d'impact du faisceau primaire. La deuxième méthode ne prend en compte que le nombre total des BSEs collectés par le détecteur lorsque le faisceau est positionné dans deux points différents ([Merli and Morandi, 2002](#); [Merli and Nacucchi, 1993](#)). Suite à cette approche, il est possible de déduire les valeurs de contraste, les courants de seuil et par conséquent la résolution. Par contre, la résolution en mode «

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

électrons secondaires » est limitée à la dimension de la sonde électronique avec un élargissement plus ou moins important dû aux électrons secondaires générés par les électrons rétrodiffusés. Le diamètre du faisceau final dépend de la luminosité de la source d'électrons, les coefficients d'aberration des lentilles et l'énergie d'accélération des électrons.

I.5.2) MEB à pression variable :

Dans des conditions de low-vacuum mode, le problème clé pour avoir des images de mêmes qualités que celles obtenues en high-vacuum mode est la détection des électrons émis. Il est connu que les atomes/molécules du gaz dans la chambre d'analyse du MEB-PV perturbent l'écoulement du signal électronique généré par l'échantillon via des collisions élastiques et inélastiques fréquentes. Les électrons et les ions prennent des trajectoires formées à la fois par le champ électrique existant et les collisions entre plusieurs types de charges; qui peuvent produire une cascade d'électrons et d'ions secondaires.

I.5.2.1) Imagerie en électrons secondaires :

La détection d'électrons secondaires (SEs) se complique par la présence du gaz surtout si un potentiel de plusieurs kV est requis pour une accélération supplémentaire. En effet, le détecteur Everhart-Thornley qui est couramment utilisé dans le MEB conventionnel comme le dispositif le plus sensible pour la détection des électrons secondaires ne fonctionne pas correctement dans le MEP-PV à cause de l'effet de la décharge électrique ([Danilatos, 1990](#)). En plus, les ESs n'arrivent pas à atteindre le détecteur E-T car leur libre parcours moyen est de "seulement quelques millimètres à une pression de 0,5 Torr où le détecteur E-T est placé à quelques centimètres". En conséquence, plusieurs nouveaux détecteurs ont été développés depuis les premières expériences réalisés dans un milieu gazeux par Robinson ([Robinson, 1978](#)). Ces détecteurs sont divisés en deux catégories: (a) Détecteurs basés sur l'utilisation du gaz lui-même comme un moyen de détection; ceci signifie l'utilisation d'un dispositif de détection de gaz appelé "the gaseous detection device-GDD ([Danilatos, 1983](#))". Celle-ci repose sur le fait que les SEs qui quittent la surface de l'échantillon vont ioniser les atomes/molécules du gaz. Ces ions sont ensuite accélérés vers le détecteur polarisé positivement. Pendant leurs trajets, ils entrent en collision avec d'autres atomes/molécules neutres qui génèrent d'autres événements d'ionisation dans un processus de cascade multiplicative. Les ions négatifs sont finalement recueillis sur le détecteur pour produire le signal, tandis que les ions positifs dérivent vers l'échantillon et neutralisent les régions

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

chargées négativement. Les images d'électrons secondaires peuvent être obtenues en mesurant le courant induit dans l'électrode positive (the gaseous electron detector) ou en mesurant le courant ionique induit dans l'échantillon (the ion current detector). ([Danilatos, 1990](#); [Fletcher et al., 1999](#); [Thiel et al., 2006](#)). (b) les détecteurs à scintillation où les SEs doivent être accélérés à une énergie de l'ordre de plusieurs keV par un champ électrostatique afin de produire efficacement des scintillations dans un matériau scintillateur. Par l'intermédiaire d'un photomultiplicateur on peut mesurer l'émission de la lumière émise du gaz (the gas luminescence detector). D'autres technologies pour la détection des ESs ont été proposés comme l'amplificateur à deux étages pour ultra-haute résolution ([Thiel et al., 2006](#); [Toth et al., 2006](#)) et le détecteur d'électrons secondaires à pompage différentiel ([Ślówko, 2001, 2003](#)). Récemment, un nouveau type de détecteur à scintillation a été introduit ([Jirak et al., 2008](#)). Le concept de ce détecteur diffère des autres en ayant deux ouvertures de limitation de pression agissant comme une lentille électrostatique pour la transmission de signaux d'électrons au scintillateur. Le détecteur est capable de fonctionner à des pressions de vapeur d'eau dans la chambre d'analyse de 10 Pa à 1000 Pa.

I.5.2.2) Imagerie en électrons rétrodiffusés:

Le signal des électrons rétrodiffusés (BSEs) peut être détecté par les mêmes moyens que dans les conditions de high-vacuum mode. Des améliorations ont été apportées au détecteur des BSEs la première fois par Robinson ([Robinson, 1975](#)). Puis, l'imagerie en électrons rétrodiffusés atteint l'apogée de son développement à la suite de l'utilisation des détecteurs de type scintillateur ([Danilatos, 1985](#)). Malheureusement, jusqu'à maintenant cela est resté uniquement comme un prototype de laboratoire ([Danilatos, 2012](#)). D'une manière générale, les détecteurs des électrons rétrodiffusés sont basés sur:

- le matériau utilisé pour la détection
- l'état du matériau caractérisé
- le type de gaz utilisé pour l'imagerie et sa pression
- la polarisation de détecteur et la distance de travail

I.5.2.3) Résolution spatiale :

Dans le MEB-PV, l'imagerie en électrons secondaires est prédominante par rapport à l'imagerie en électrons rétrodiffusés et cela peut être attribué à l'idée que la première offre une

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

meilleure résolution que la seconde. La forme de la sonde électronique primaire est importante pour déterminer la résolution de l'image et le niveau de bruit de fond. La diffusion des électrons primaires par l'effet du gaz peut affecter le rapport signal-bruit et par conséquent la qualité des images obtenus. Mais la résolution ne subira qu'une légère dégradation et les images peuvent être corrigées même à haute pression. Dans un environnement gazeux, l'imagerie des échantillons non conducteurs montre un nouveau type de contraste appelé contraste de charge (CCI). Ceci est un cas particulier lié au piégeage de charges à la surface d'un échantillon isolant dans un environnement d'interaction électrons-échantillon. Des informations structurelles de l'échantillon et autres peuvent être révélées par ce type de contraste qui ne sont pas normalement facile à observer dans le mode conventionnel ([Griffin, 2000](#); [Robertson et al., 2005](#)).

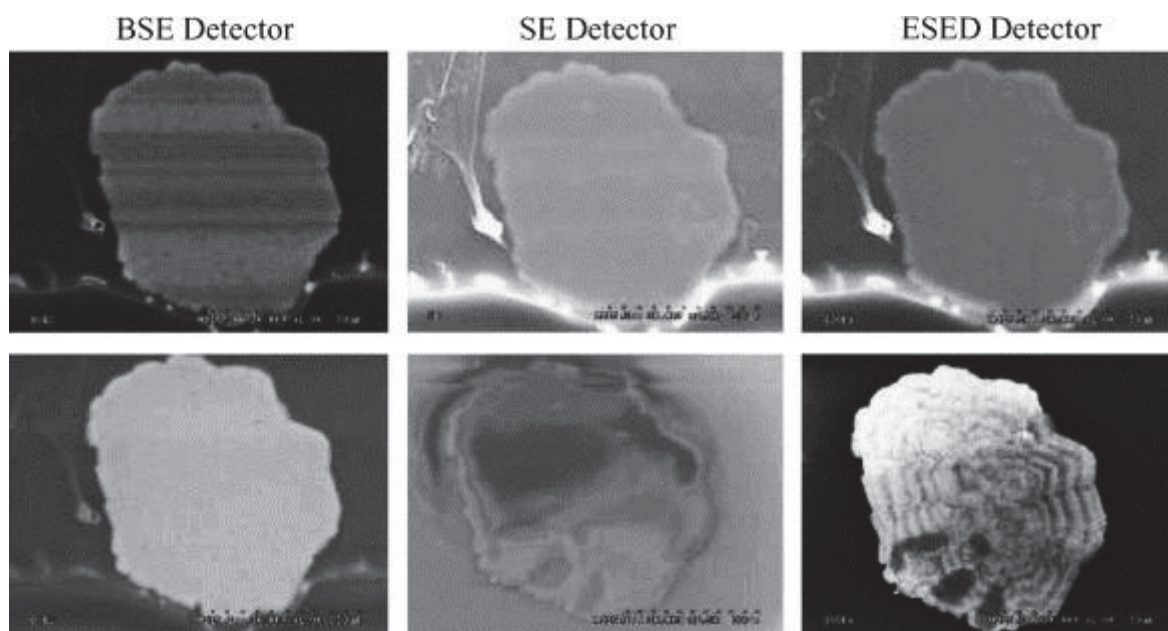


Fig. 15. Comparaison entre différentes images d'une particule de gibbsite obtenues par le détecteur d'électrons rétrodiffusés, le détecteur d'électrons secondaires et le détecteur d'électrons secondaires environnementaux (ESED). La gibbsite de la rangée supérieure est revêtue d'une couche conductrice. La microstructure sous forme d'anneaux de croissance est observée seulement dans la particule de gibbsite non revêtue en utilisant le détecteur d'électrons secondaires environnementaux ([Robertson et al., 2005](#)).

I.5.2.4) Les effets de Skirting sur l'imagerie :

Le profil du faisceau d'électrons et sa distribution sur la surface de l'échantillon sont modifiés « dû à la diffusion des électrons par les atomes du gaz » avec une incidence directe sur la résolution et la formation du contraste de l'image dans le MEB-PV ([Farley and Shah, 1990a](#)). Il est donc nécessaire d'évaluer l'effet du profil du faisceau modifié sur le contraste des

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

images secondaires ou rétrodiffusés. Pour évaluer la qualité des images obtenues dans un MEP-PV, le rapport signal sur bruit (SNR) qui définit le contraste est un critère de choix plutôt que la résolution ([Oho et al., 2007](#)). En effet, le SNR d'une image sera amélioré quand le signal produit par le faisceau primaire non dévié augmente. En plus, il faut prendre en considération qu'il n'y a pas de différence entre le diamètre du faisceau primaire non dévié dans le cas d'une pression élevée et le diamètre du faisceau primaire dans le cas d'un vide poussé. Afin de montrer l'influence du Skirt sur la qualité d'image obtenue en MEB-PV, Khouchaf et Verstraete ([Khouchaf and Verstraete, 2004](#)) montrent deux images d'une particule de silicium dont le diamètre le plus long est de 160 μm contenant des particules de fer sur sa surface. Ces deux images sont obtenues dans les mêmes conditions expérimentales, sauf le type de gaz. L'amélioration substantielle de la qualité de l'image avec de l'hélium "en comparaison avec la vapeur d'eau" est due à une meilleure focalisation du faisceau d'électrons qui nécessite la présence d'une fraction non diffusée importante. Ce phénomène engendre une augmentation du rapport signal-bruit qui mène par la suite par une amélioration de la qualité de l'image. La présence du gaz et la formation du Skirt dans le MEB-PV a vraiment prouvé son effet de détérioration de l'imagerie et de la résolution mais pas majeur comme celui de la microanalyse X, ([Mathieu et al., 2007](#); [Toth et al., 2002](#)).

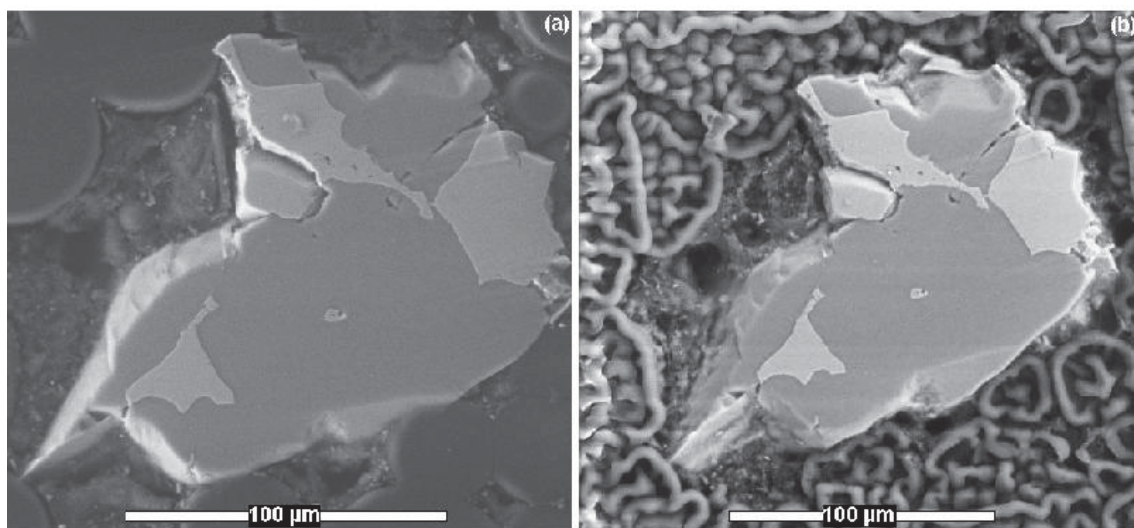


Fig. 16. Micrographies d'une particule de Si recouverte de particules de Fe avec un détecteur GSED à 2 Torr (266 Pa) et 20 kV, (a) Vapeur d'eau, (b) Hélium ([Khouchaf and Verstraete, 2004](#)).

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

I.5.2.5) Signaux et autres interactions :

I.5.2.5.a) Les signaux dans le MEB à pression variable :

L'espace des charges dans le MEB-PV est constitué de différentes particules chargées qu'on peut résumer comme suit : des électrons primaires (PEs), des électrons rétrodiffusés (BSEs), des électrons secondaires (SEs), des atomes/molécules de gaz ionisés, des électrons secondaires environnementales (ESEs) générés lors de l'interaction entre les atomes/molécules du gaz avec PEs, SEs, BEs et enfin les électrons générés par l'impact des ions positifs sur la surface de l'échantillon qui sont considérés comme des électrons secondaires environnementaux ESEs (Thiel et al., 1997; Toth and Phillips, 2000). La formation d'un espace de charge est attribuée à la différence de mobilité entre les porteurs de charges négatives et les porteurs de charges positives dans un environnement gazeux. Le champ électrique élevé appliqué entre le détecteur (positivement polarisé) et l'échantillon (négativement polarisé) affecte de manière significative la mobilité de ces porteurs de charges décrits ci-dessus à l'exception de PEs et BSEs. Ces derniers sont moins sensibles au champ électrique en raison de leur énergie cinétique moyennement élevée.

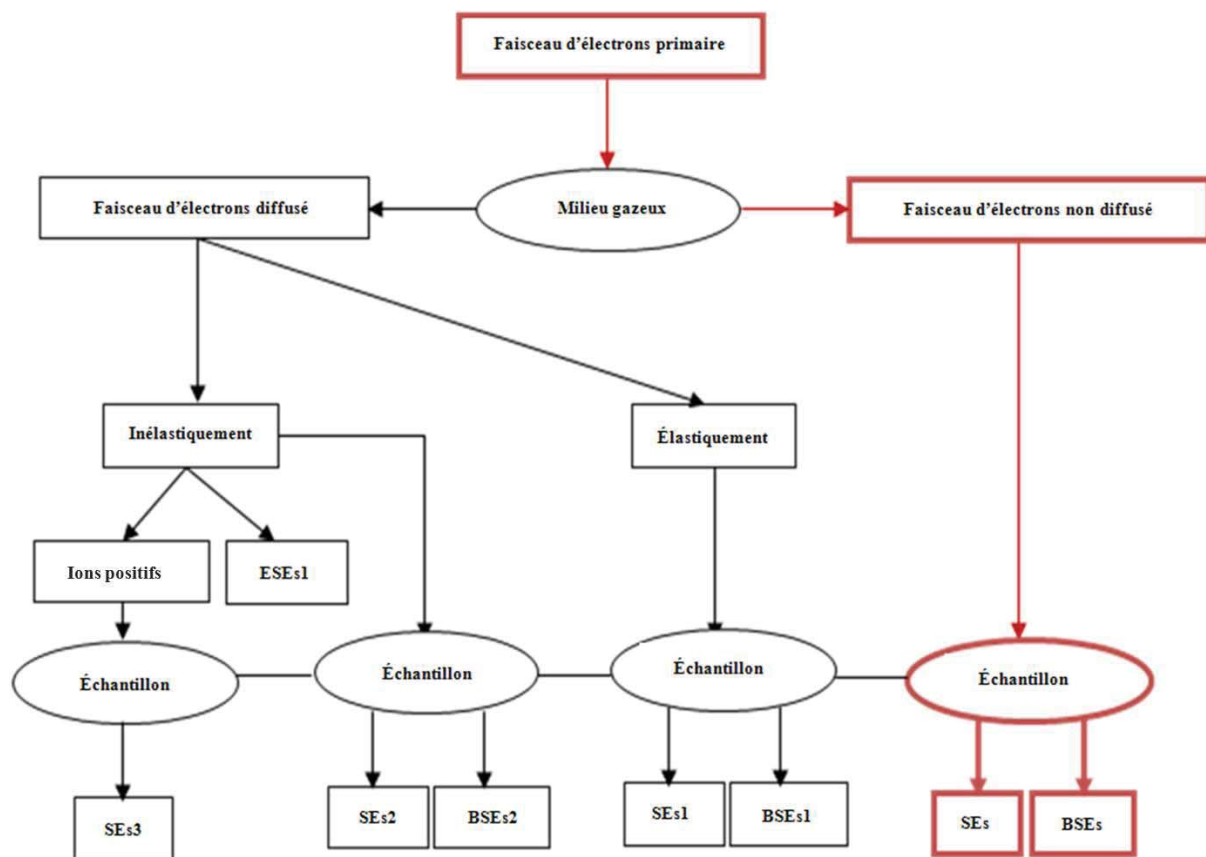


Fig. 17. Organigramme représentant les différents signaux présents dans le MEB-PV.

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

I.5.2.5.b) Recombinaison électron-ion :

Il existe plusieurs mécanismes par lesquels un électron peut se recombiner avec un ion positif ([Hahn, 1997](#); [Toth and Phillips, 2000](#); [Von Engel, 1965](#)).

- recombinaison des électrons avec des ions dans un milieu gazeux ionisé
- recombinaison des électrons avec des ions chauffés thermiquement à la surface d'un matériau solide.

Seuls les électrons émis par la surface de l'échantillon qui ont peu d'énergie ou qui sont générés par le gaz ionisé peuvent se recombiner avec les ions positifs (PIs). En raison de leurs vitesses moyennement élevées, les électrons PEs et BSEs, ont une probabilité de recombinaison avec les ions positifs inférieure de quelques ordres de grandeur par rapport aux électrons secondaires SEs ([Hahn, 1997](#)). Il est bien connu que la recombinaison des atomes/molécules du gaz ionisés avec des électrons secondaires (SEs) supprime une partie importante de ces électrons émis. L'efficacité avec laquelle les ions se recombinent avec des électrons émis diminue avec l'augmentation de l'énergie des électrons. La vitesse à laquelle les ions se recombinent avec des électrons à la surface de l'échantillon dépend des propriétés électroniques de la surface et de l'ion. Dans le MEB-PV, une quantité excédentaire des atomes/molécules de gaz ionisé est inévitable. Cet excès de gaz ionisé peut influencer les conditions d'imagerie, également la neutralisation de charges, la recombinaison des électrons et le développement d'un espace de charge ([Hahn, 1997](#); [Nasser, 1971](#); [Von Engel, 1965](#)).

I.5.2.5.c) La neutralisation de charges :

Les effets indésirables résultants du phénomène de charge qui se produit lorsque un faisceau d'électrons incident frappe un échantillon isolant peuvent être résumés comme suit: déviation du faisceau d'électrons primaire, distorsion de l'image, effet-miroir sur l'image ainsi que le claquage diélectrique ([Goldstein et al., 1992](#); [Reimer, 1985](#)). Tous les ions positifs (la concentration d'ions négatifs est considérée comme négligeable) générés dans une atmosphère gazeuse dérivent vers l'échantillon, puis induisent un courant mesurable dans le support d'échantillon. Le rôle principal de ces ions positifs est de neutraliser l'excès de charges négatives créées sur la surface de l'échantillon.

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

I.5.2.5.d) Amplification du signal:

La présence d'un milieu gazeux ionisé dans le MEB-PV induite par la diffusion du faisceau d'électrons primaire (Skirt) par le gaz gêne la formation des images en électrons secondaires ([Mohan et al., 1998](#)). En fait, les atomes/molécules du gaz partiellement ionisé peuvent se recombiner avec les électrons secondaires émis par la surface de l'échantillon et supprimer une fraction significative d'entre eux en raison de leurs faibles énergies. Dans ce cas, la recombinaison électron-ion devient très importante et entraîne une perte du signal électronique pour l'imagerie. Pour résoudre ce problème, Danilatos ([Danilatos, 1983](#)) a inventé une nouvelle méthode de détection. Un nouveau détecteur que l'on appelle le détecteur d'électrons secondaires en atmosphère gazeuse (Gaseous Secondary Electron Detector GSED) qui a remplacé le détecteur classique Everhart-Thornley (ETD) utilisé dans un MEB classique (vide poussé). Ce détecteur se compose de deux électrodes parallèles qui peut être assimiler comme une décharge de Townsend ([Nasser, 1971; Von Engel, 1965](#)). Le rôle de ce détecteur est de collecter et d'amplifier les électrons qui quittent la surface de l'échantillon. Le concept d'un tel dispositif de détection est basé notamment sur l'ionisation du gaz. Lorsqu'un champ électrique est créé dans le gap entre les deux électrodes polarisées, les électrons secondaires émergents de la surface de l'échantillon par l'interaction entre le faisceau-échantillon sont accélérés vers l'anneau positivement polarisé (généralement de 30 à 600 V et placé quelques millimètres au-dessus de l'échantillon). L'énergie de ces électrons peut atteindre plusieurs milliers de fois leur énergie initiale. Ces électrons entrent en collision avec des atomes ou molécules de gaz pour libérer de nouveaux électrons appelés électrons secondaires environnementaux (ESEs). Ce processus se répète plusieurs fois provoquant une cascade d'ionisation du gaz et des électrons secondaires SEs ([Danilatos, 1990c; Meredith et al., 1996](#)). Cette cascade agit comme un amplificateur de signal à gain élevé en induisant un courant électrique dans l'électrode associée pour former les images en électrons secondaires. L'efficacité de l'amplification du signal dépend du type et de la pression de gaz utilisé ainsi que la polarisation du détecteur et la distance entre le détecteur et l'échantillon ([Danilatos, 1990c](#)).

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

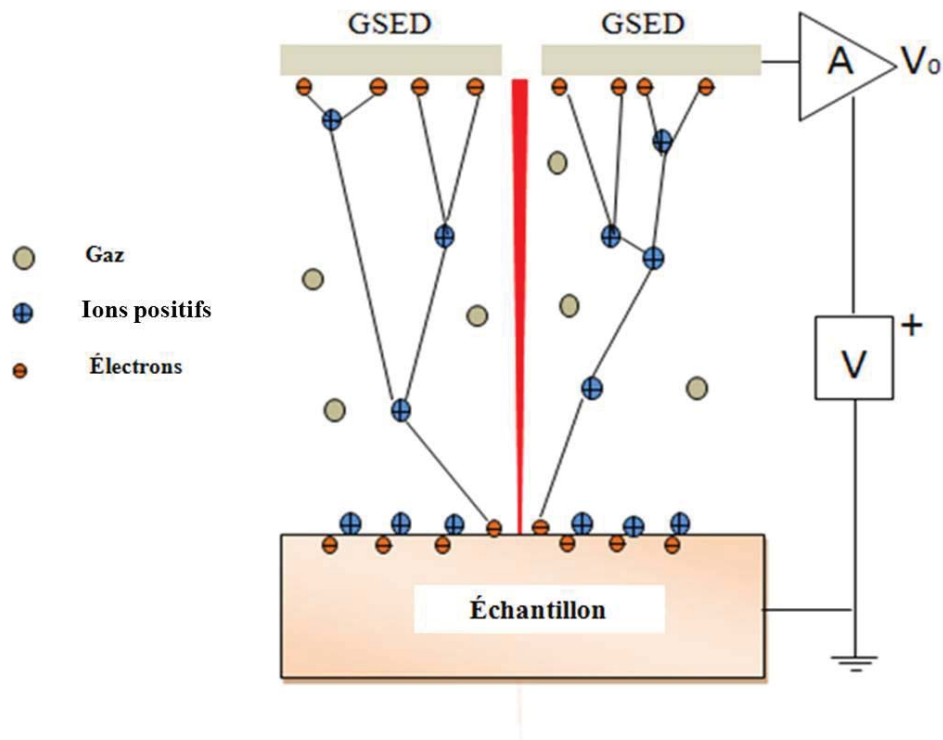


Fig. 18. Schéma montrant les différents signaux utilisés pour générer des électrons secondaires du gaz.

Il y a deux avantages quand on utilise le gaz comme un moyen de détection. Tout d'abord, l'amplification des SEs jusqu'à plusieurs centaines de fois, ce qui permet de collecter les signaux à une distance suffisante en augmentant le rapport signal sur bruit. Deuxièmement, les ions positifs générés par la collision entre le gaz et les électrons qui dérivent vers la surface de l'échantillon peuvent être utilisés pour compenser l'excès de charges négatives. Deux inconvénients sont à signaler : L'un d'eux est la perte du courant de faisceau d'électrons dû à la diffusion des électrons par les atomes/ molécules de gaz, ce qui réduit le rapport signal / bruit et affecte la qualité des images. En outre, les signaux provenant d'autres sources seront amplifiés et contribuent ainsi au signal utile dans le MEB-PV puis influencer la résolution et le contraste des images. Par conséquent, l'amplification des électrons secondaires (SEs) générés par la collision entre faisceau d'électrons primaire non-diffusé et la surface de l'échantillon est accompagné par l'amplification d'un autre type de signaux tels que: les électrons secondaires 1 (SEs1) générés par la collision entre l'échantillon et les électrons rétrodiffusés (BSEs), les électrons secondaires 2 (SEs2) générés par la collision entre les ions positifs (PIs) et la surface de l'échantillon, les électrons secondaires environnementaux 1 (ESEs1) générés par la collision entre le Skirt et le gaz, et finalement, les électrons secondaires environnementaux 2 (ESEs2) générés par la collision entre les électrons rétrodiffusés et le gaz. Seules les collisions ionisantes et l'amplification subséquente des

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

électrons primaires (PEs) et des électrons rétrodiffusés (BSEs) vont contribuer de manière significative et constante au bruit de fond et par la suite dégrader de la qualité des images. En plus, l'amplification des électrons secondaires (SEs) conduit à la collision entre les électrons amplifiés et les atomes/molécules de gaz. Cela induit le phénomène d'émission de photons sous forme d'avalanche qui affecte les résultats de la microanalyse X.

I.5.2.5.e) Formation de l'image:

M. Toth et al ([Toth et al., 2002](#)) ont étudié les effets de la recombinaison électron-ion sur le contraste des images en électrons secondaires SEs obtenues à l'aide d'un MEB-PV. Ces auteurs ont rapporté que la recombinaison des atomes/molécules du gaz ionisé avec les électrons secondaires (SEs) dans des conditions de basse pression et de haute intensité de champ électrique (polarisation élevée de l'électrode et courte séparation entre l'échantillon et l'électrode) supprime une fraction significative des électrons émis. Par conséquent, le contraste dans les images en électrons secondaires est modifié à cause du courant induit par l'électrode polarisée (par exemple les signaux d'un détecteur ESD et GSED). En fait, les images des électrons secondaires riches en contraste sont obtenues par un choix approprié du gaz utilisé pour l'imagerie, la pression du gaz, la polarisation adéquate du détecteur GSED, la distance de travail et l'énergie du faisceau d'électrons ([Fletcher et al., 1997](#); [Thiel et al., 1997](#)). Lorsque l'on utilise le détecteur GSED comme un détecteur pour l'imagerie dans MEB-PV, l'effet de l'espace de charges sur le contraste en électrons secondaires est bien reconnu en inhibant le processus d'amplification de gaz. Contrairement au contraste en électrons secondaires, le contraste en électrons rétrodiffusés n'est pas affecté par l'espace de charges dans des conditions normales d'imagerie.

Plusieurs champs d'investigation ont été explorés à l'issue de ces fondements théoriques concernant les interactions faisceau d'électrons-gaz-échantillon dans le MEB à pression variable. On a examiné les différents façons dont un faisceau d'électrons peut interagir à la fois avec un échantillon isolant ou conducteur et le gaz d'imagerie. Une étude complète et exhaustive de ce phénomène a été écrite. Tout d'abord, cet état de l'art a été focalisé sur la description des efforts qui ont été faits et les résultats obtenus sur ce sujet particulier. Ensuite, on a comparé et discuté les performances des différents mécanismes et modèles d'interaction proposées et publiées récemment dans la littérature. Enfin, cette étude soulève d'autres questions quant à l'impact de la présence d'une atmosphère de gaz sur les résultats de la microanalyse X et l'imagerie dans MEB-PV.

I.6) References:

Abrams, I.M., McBain, J.W., 1944. A Closed Cell for Electron Microscopy. *Journal of Applied Physics* 15, 607-609.

Adamiak, B., Mathieu, C., 2000. The reduction of the beam gas interactions in the variable pressure scanning electron microscope with the use of helium gas. *Scanning* 22, 178-181.

Anderson, C.A., Hasler, M.F., 1966. Extension of electron microprobe techniques to biochemistry by the use of long wavelength X-rays, in: R Castaing, P.D., J. Philibert. Hermann (Ed.), *X-ray Optics and Microanalysis*, Paris, pp. 310-327.

Ardenne, M., Beischer, D., 1940. Untersuchung von Metalloxyd-rauchen-mit dem Universala-Elektronenmikroskop. *Zeits. f. Elektrochem* 46, 270-277.

Arnould, O., Hild, F., 2003. Specific effects and deconvolution in submicrometre EPMA: application to binary diffusion. *X-Ray Spectrometry* 32, 345-362.

Bilde-Sorenson, J., Appel, C.C., 1996. Energy-Dispersive X-ray Spectrometry in the Environmental Scanning Electron Microscope. abstracts of 48th meeting of the Scandinavian Society for Electron Microscopy A. B. Maunsbach, ed., SVF, Aarhus, Denmark.

Bilde-Sorenson, J., Appel, C.C., 1997. X-ray Spectrometry in ESEM and LVSEM: Corrections for Beam Skirt Effects. abstracts of 49th meeting of the Scandinavian Society for Electron Microscopy and Microanalysis A. R. Tholen, ed., Svenska Tryck I, Goteborg, Sweden.

Bower, N.W., Stulik, D.C., Doehne, E., 1994. A critical evaluation of the environmental scanning electron microscope for the analysis of paint fragments in art conservation. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 348, 402-410.

Burge, R.E., Smith, G.H., 1962. A new calculation of electron scattering cross sections and a theoretical discussion of image contrast in the electron microscope. *Proceedings of the Physical Society* 79, 673-690.

Carlton, R.A., 1997. The effect of some instrument operating conditions on the x-ray microanalysis of particles in the environmental scanning electron microscope. *Scanning* 19, 85-91.

Danilatos, G.D., 1983. A gaseous detector device for an environmental SEM. *Micron and Microscopica Acta* 14, 307-318.

Danilatos, G.D., 1985. Design and construction of an atmospheric or environmental SEM (part 3). *Scanning* 7, 26-42.

Danilatos, G.D., 1988. *Foundations of environmental scanning electron microscopy*. Academic Press, New York, NY, ETATS-UNIS.

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

Danilatos, G.D., 1990. Theory of the Gaseous Detector Device in the Environmental Scanning Electron Microscope, in: Peter, W.H. (Ed.), *Advances in Electronics and Electron Physics*. Academic Press, pp. 1-102.

Danilatos, G.D., 1990c. Theory of the Gaseous Detector Device in the ESEM. *Advances in Electronics and Electron Physics* Academic Press, 1-102.

Danilatos, G.D., 1990e. Equations of charge distribution in the environmental scanning electron microscope (ESEM). *Scanning Microscopy* 4, 799-823.

Danilatos, G.D., 1994b. Environmental scanning electron microscopy and microanalysis. *Mikrochimica Acta* 114-115, 143-155.

Danilatos, G.D., 2012. Backscattered electron detection in environmental SEM. *Journal of Microscopy* 245, 171-185.

Danilatos, G.D., 2013. Electron scattering cross-section measurements in ESEM. *Micron* 45, 1-16.

Doehne, E., 1997. A new correction method for high-resolution energy-dispersive x-ray analyses in the environmental scanning electron microscope. *Scanning* 19, 75-78.

Doehne, E., Bower, N., 1993. Empirical evaluation of the electron skirt in the environmental SEM: Implications for energy dispersive x-ray analysis, in: S35-36 (Ed.), *Microbeam Analysis Society*.

Everhart, T.E., Hoff, P.H., 1971. Determination of Kilovolt Electron Energy Dissipation vs Penetration Distance in Solid Materials. *Journal of Applied Physics* 42, 5837-5846.

Farley, A.N., Shah, J.S., 1990a. Primary considerations for image enhancement in high-pressure scanning electron microscopy. 1. Electron beam scattering and contrast. *Journal of Microscopy* 158, 379-388.

Farley, A.N., Shah, J.S., 1990b. Primary considerations for image enhancement in high-pressure scanning electron microscopy. 2 Image contrast. *Journal of Microscopy* 158, 389-401.

Fletcher, Thiel, Donald, 1999. Signal components in the environmental scanning electron microscope. *Journal of Microscopy* 196, 26-34.

Fletcher, A.L., Thiel, B.L., Donald, A.M., 1997. Amplification measurements of alternative imaging gases in environmental SEM. *Journal of Physics D: Applied Physics* 30, 2249-2257.

Gauvin, R., 1999. Some theoretical considerations on X-ray microanalysis in the environmental or variable pressure scanning electron microscope. *Scanning* 21, 388-393.

Gauvin, R., 2012. What Remains to Be Done to Allow Quantitative X-Ray Microanalysis Performed with EDS to Become a True Characterization Technique? *Microscopy and Microanalysis* 18, 915-940.

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

Gilpin, C., Sigeo, D.C., 1995. X-ray microanalysis of wet biological specimens in the environmental scanning electron microscope. 1. Reduction of specimen distance under different atmospheric conditions. *Journal of Microscopy* 179, 22-28.

Goldstein, J., 2003a. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Kluwer Academic Pub.

Goldstein, J., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J.R., 1992. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* 2nd ed. Plenum Press, New York & London.

Goldstein, J.I., Costley, J.L., Lorimer, G.W., Reed, S.J.B., 1977. Quantitative X-ray Analysis in the Electron Microscope, in: Johari, O. (Ed.), *Scanning Electron Microscope*. IIT Research Institute, Chicago, IL, USA, pp. 315-325.

Griffin, B.J., 2000. Charge contrast imaging of material growth and defects in environmental scanning electron microscopy - Linking electron emission and cathodoluminescence. *Scanning* 22, 234-242.

Gruen, A.E., 1956. Lumineszenz-photometrische Messungen der Energieabsorption im Strahlungsfeld von Elektronenquellen. Eindimensionaler Fall in Luft. *Zeitschrift für Naturforschung* 12a, 89-95.

Hahn, Y., 1997. Electron-ion recombination processes - An overview. *Reports on Progress in Physics* 60, 691-759.

Heinrich, K., Betz, H., Heuberger, A., Pongratz, S., 1981. COMPUTER SIMULATIONS OF RESIST PROFILES IN X-RAY LITHOGRAPHY. *Journal of vacuum science & technology* 19, 1254-1258.

Ibers, J.A., Vainstein, B.K., 1962. *International Crystallographic Table III*. Kynoch Press, Birmingham

Jirak, J., Cernoch, P., Nedela, V., Spinka, J., 2008. Scintillation SE Detector for Variable Pressure Scanning Electron Microscope, in: Luysberg, M., Tillmann, K., Weirich, T. (Eds.), *EMC 2008 14th European Microscopy Congress 1-5 September 2008, Aachen, Germany*. Springer Berlin Heidelberg, pp. 559-560.

Jost, K., Kessler, J., 1963. Die Ortsverteilung mittelschneller Elektronen bei Mehrfachstreuung (The spatial distribution of medium energy electrons during plural scattering). *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 176, 126-142.

Kadoun, A., Belkorissat, R., Khelifa, B., Mathieu, C., 2003a. Comparative study of electron beam-gas interaction in an SEM operating at pressures up to 300 Pa. *Vacuum* 69, 537-543.

Kadoun, A., Belkorissat, R., Mathieu, C., Khelifa, B., 2003b. Computation and experiments on the beam spread in the VP-SEM: Application to X-ray microanalysis. *Journal of Trace and Microprobe Techniques* 21, 229-238.

Kanaya, K., Okayama, S., 1972. Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets. *Journal of Physics D: Applied Physics* 5, 43.

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

Khouchaf, L., Boinski, F., 2007. Environmental Scanning Electron Microscope study of SiO₂ heterogeneous material with helium and water vapor. *Vacuum* 81, 599-603.

Khouchaf, L., Verstraete, J., 2002. X-ray microanalysis in the environmental scanning electron microscope (ESEM): Small size particles analysis limits. *Journal De Physique. IV* : JP 12, 341-346.

Khouchaf, L., Verstraete, J., 2004. Electron scattering by gas in the Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM): Effects on the image quality and on the X-ray microanalysis. *Journal De Physique. IV* : JP 118, 237-243.

Lane, W.C., 1970. The environmental control stage. *Scanning Electron Microscopy*, 43-48.

Lenz, F., 1954. Zur Streuung mittelschneller Elektronen in kleinste Winkel (Scattering of medium energy electrons in very small angles). *Zeitschrift. Naturforschg* 9a.

Llovet, X., Galan, G., 2003. Correction of secondary X-ray fluorescence near grain boundaries in electron microprobe analysis: Application to thermobarometry of spinel lherzolites. *American Mineralogist* 88, 121-130.

Mansfield, J.F., 2000. X-Ray Microanalysis in the Environmental SEM: A Challenge or a Contradiction? *Microchimica Acta* 132, 137-143.

Mathieu, C., 1998. B} Effects of electron-beam/gas interactions on X-ray microanalysis in the variable pressure SEM. *Mikrochimica Acta* 15, 295-300.

Mathieu, C., Khouchaf, L., Kadoun, A., 2007. Exploring the high pressure SEM, in: Diaz, A.M.-V.a.J. (Ed.), *modern research and educational topics in microscopy*, pp. 779-786.

Meredith, P., Donald, A.M., Thiel, B., 1996. Electron-gas interactions in the environmental scanning electron microscopes gaseous detector. *Scanning* 18, 467-473.

Merli, P.G., Morandi, V., 2002. On the spatial resolution and nanoscale feature visibility in scanning electron microscopy, in: Peter W. Hawkes, P.G.M.G.C., Marco, V.-A. (Eds.), *Advances in Imaging and Electron Physics*. Elsevier, pp. 375-398.

Merli, P.G., Nacucchi, M., 1993. Resolution of superlattice structures with backscattered electrons in a scanning electron microscope. *Ultramicroscopy* 50, 83-93.

Mohan, A., Khanna, N., Hwu, J., Joy, D.C., 1998. Secondary electron imaging in the variable pressure scanning electron microscope. *Scanning* 20, 436-441.

Moncrieff, D.A., Barker, P.R., Robinson, V.N.E., 1979. Electron scattering by gas in the scanning electron microscope. *Journal of Physics D: Applied Physics* 12, 481-488.

Moncrieff, D.A., et al., 1979. Electron scattering by gas in the scanning electron microscope. *Journal of Physics D: Applied Physics* 12, 481.

Murata, K., Yasuda, M., Kawata, H., 1992. The spatial distribution of backscattered electrons revisited with a new Monte Carlo simulation. *Scanning Microscopy International*, Chicago, IL, ETATS-UNIS.

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

Nasser, E., 1971. *Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics* Wiley-Interscience, New York.

Newbury, D.E., 2002. X-ray microanalysis in the variable pressure (environmental) scanning electron microscope. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 107, 567-603.

Oho, E., Suzuki, K., Yamazaki, S., 2007. Quality Improvement of Environmental Secondary Electron Detector Signal Using Helium Gas in Variable Pressure Scanning Electron Microscopy. *Scanning* 29, 225-229.

Philips, Robert, Johnson, 1996. *Environmental Scanning Electron Microscopy, An Introduction to ESEM*. Eindhoven, The Netherlands,.

Rattenberger, J., Wagner, J., Schröttner, H., Mitsche, S., Zankel, A., 2009. A method to measure the total scattering cross section and effective beam gas path length in a low-vacuum SEM. *Scanning* 31, 107-113.

Reed, S.J.B., 1965. Characteristic fluorescence corrections in electron-probe microanalysis. *British Journal of Applied Physics* 16, 913.

Reimer, L., 1984. *SCANNING ELECTRON MICROSCOPY*, in: Kemeny, G. (Ed.). Elsevier Applied Science Publ, Petten, Neth, pp. 141-168.

Reimer, L., 1985. *Scanning Electron Microscopy*. Springer, Berlin.

Robertson, K., Gauvin, R., Finch, J., 2005. Application of charge contrast imaging in mineral characterization. *Minerals Engineering* 18, 343-352.

Robinson, V.N.E., 1974. A wet stage modification to a scanning electron microscope, 8th Int. Congr. El. Microsc, Australian Academy of Science II, pp. 50-51.

Robinson, V.N.E., 1975. A wet stage modification to a scanning electron microscope. *Journal of Microscopy* 103, 71-77.

Robinson, V.N.E., 1978. The SEM examination of wet specimens. *Scanning* 1, 149-156.

Sigee, D.C., Gilpin, C., 1994. X-ray microanalysis with the environmental scanning electron microscope: interpretation of data obtained under different atmospheric conditions. *Scanning microscopy. Supplement* 8, 219-227; discussion 227.

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

Ślówko, W., 2003. Electron signal acquisition in HPSEM. *Vacuum* 70, 157-162.

Stowe, S.J., Robinson, V.N.E., 1998. The use of helium gas to reduce beam scattering in high vapour pressure scanning electron microscopy applications. *Scanning* 20, 57-60.

Swift, J.A., Brown, A.C., 1970. An environmental cell for the examination of wet biological specimens at atmospheric pressure by transmission scanning electron microscopy. *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 3, 924.

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES

- Thiel, B.L., 2004. Image Formation in Low Vacuum SEM. *Microchimica Acta* 145, 243-247.
- Thiel, B.L., Bache, I.C., Fletcher, A.L., Meredith, P., Donald, A.M., 1997. An improved model for gaseous amplification in the environmental SEM. *Journal of Microscopy* 187, 143-157.
- Thiel, B.L., Toth, M., Schroemges, R.P.M., Scholtz, J.J., van Veen, G., Knowles, W.R., 2006. Two-stage gas amplifier for ultrahigh resolution low vacuum scanning electron microscopy. *Review of Scientific Instruments* 77, 033705-033707.
- Toth, M., Daniels, D.R., Thiel, B.L., Donald, A.M., 2002. Quantification of electron-ion recombination in an electron-beam-irradiated gas capacitor. *Journal of Physics D: Applied Physics* 35, 1796-1804.
- Toth, M., Knowles, W.R., Thiel, B.L., 2006. Secondary electron imaging of nonconductors with nanometer resolution. *Applied Physics Letters* 88, 1-3.
- Toth, M., Phillips, M.R., 2000. The role of induced contrast in images obtained using the environmental scanning electron microscope. *Scanning* 22, 370-379.
- Von Engel, A., 1965. *Ionized Gases*. Clarendon Press, Oxford, 2nd edition
- Wentzel, G., 1926. Über die Intensitäten in den Röntgenspektren. *Naturwissenschaften* 14, 621-622.
- Wight, S.A., Konicek, A.R., 2012. Electron scattering cross section measurements in a variable pressure scanning electron microscope. *Micron* 43, 985-991.
- Yasuda, M., Kawata, H., Murata, K., 1996. *The spatial distribution of backscattered electrons calculated by a simple model*. Wiley-VCH, Berlin, ALLEMAGNE.

**CHAPITRE II : Procédures
Expérimentales et Modélisations**

CHAPITRE II : Procédures expérimentales et modélisations

II.1) Techniques d'analyses :**II.1.1) MEB à pression variable « FEI Quanta 200 CFEG »**

Le microscope électronique à balayage à pression variable (Laboratoire d'accueil n°2: Centre de Recherche Public Henri Tudor-Luxembourg) utilisé pour l'étude de la dégradation de la résolution en imagerie et en microanalyse X est de type QUANTA 200 de la compagnie FEI. Le canon à électron est muni d'une source froide Schottky à émission électronique « cold field emission gun CFEG ». Le QUANTA 200 CFEG permet de travailler sous 3 modes de pressions dans la chambre d'analyse :

- Le mode conventionnel ou high-vacuum (Fig. 1a): $< 6.10^{-4}$ Pa
- Le mode à pression partielle ou low-vacuum (Fig. 1b): 10 à 2000 Pa
- Le mode environnemental ou low-pressure (Fig. 1b): 10 à 4000 Pa

CHAPITRE II : PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES ET MODÉLISATIONS

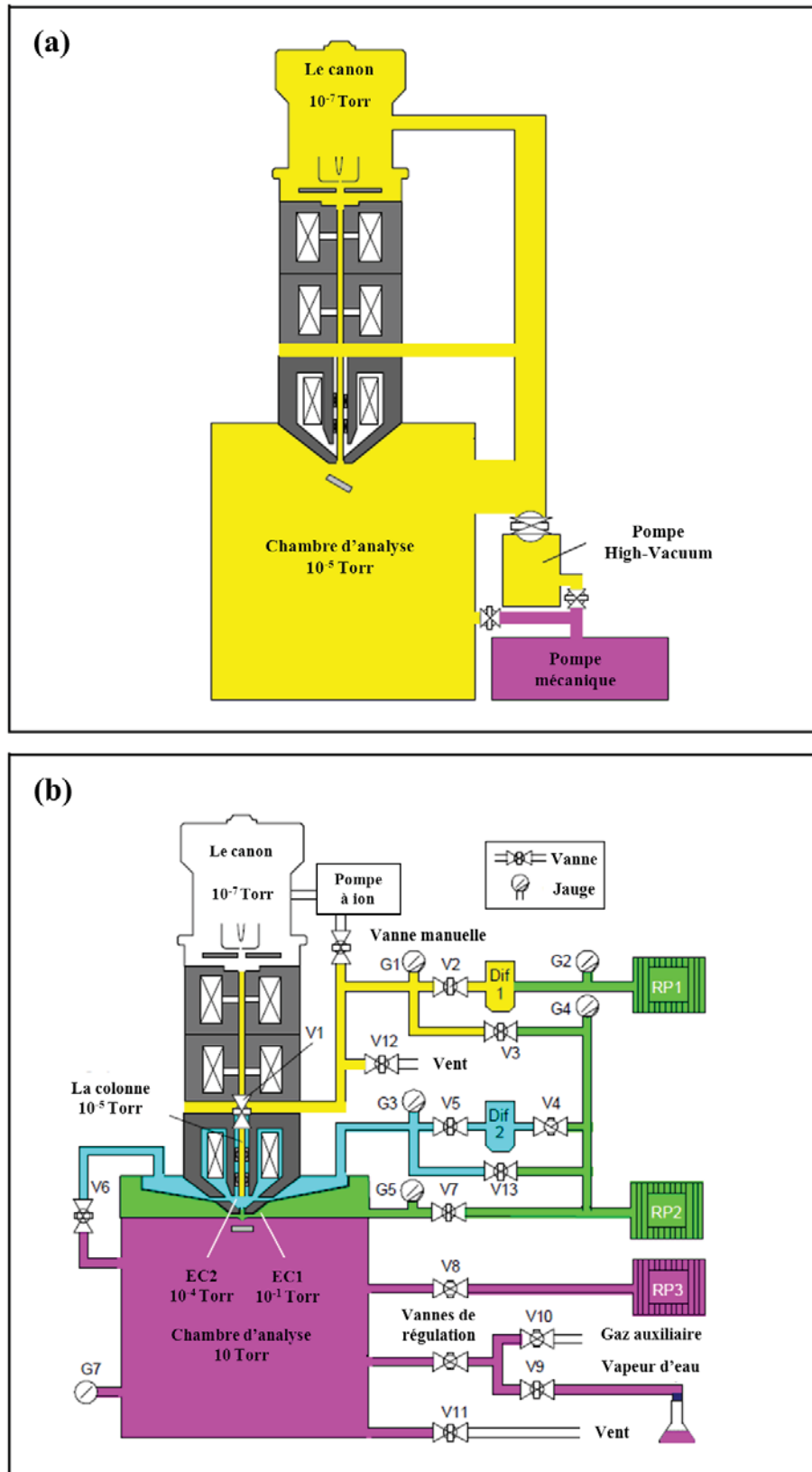


Figure. 1. Microscopie électronique à balayage. (a) : MEB Conventionnel où la colonne et la chambre d'analyse partagent le même niveau de vide. (b) : MEB à pression variable où le système de pompage différentiel avec l'aide des diaphragmes ouverts appelés « *pressure limiting apertures PLA* » sépare le niveau de vide en cinq étapes : la chambre à canon, la colonne, chambre environnementale EC2, chambre environnementale EC1 et la chambre d'analyse (adapté de Philips Electron Optics).

CHAPITRE II : PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES ET MODÉLISATIONS

Nous n'avons utilisé dans le cadre de cette thèse que les deux premiers modes de pression : le mode conventionnel et le mode à pression partielle. Il faut noter qu'à chaque mode de pression correspond un jeu de détecteur.

II.1.1.1) Le détecteur ETD

Le détecteur ETD (Everhart-Thornley detector) est le détecteur d'électrons secondaires conventionnel. Il est monté en permanence dans la chambre en haut à gauche de l'échantillon (Fig. 2b). Il peut fonctionner de deux façons selon la polarisation de sa grille:

- Détecteur d'électron secondaires + d'électrons rétrodiffusés (polarisation positive)
- Détecteur d'électrons rétrodiffusés (polarisation négative).

II.1.1.2) Le détecteur BSED

Le détecteur BSED (back-scattered electron detector) est le détecteur d'électrons rétrodiffusés conventionnel (Fig. 2a). Il est composé de 2 diodes (A et B). Deux modes d'imagerie sont possibles :

- « Image compo A+B » : mode normal de l'imagerie BSE qui diminue le contraste de relief et amplifie celui de numéro atomique.
- « Image topo A-B » : mode pseudo topographique qui diminue le contraste de numéro atomique et amplifie celui de relief.

II.1.1.3) Le détecteur GAD :

Le détecteur GAD (Gaseous analytical detector) est un détecteur de type BSED muni d'un cône EDX intégré (pressure limiting apertures PLA) de 500 μm de diamètre intérieur qui permet de travailler en mode pression partielle et ESEM. Le mode conventionnel est possible avec ce détecteur (Fig. 2a et Fig. 2b).

CHAPITRE II : PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES ET MODÉLISATIONS

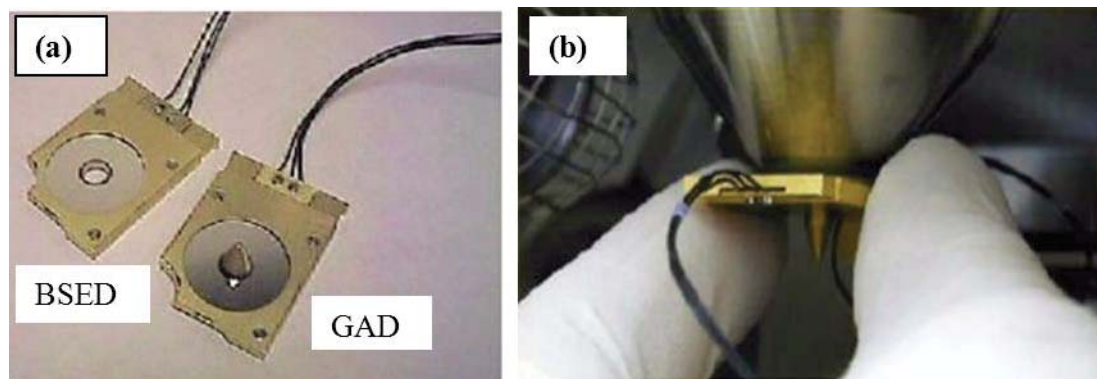


Figure.2. Image de différents types de détecteurs dans la chambre d'analyse d'un MEB à pression variable « FEI Quanta 200 CFEG ».

Les conditions expérimentales sont les suivantes : La distance de travail (working distance WD) optimale est fixée à 2mm. Les deux gaz utilisés dans la chambre d'analyse sont la vapeur d'eau et l'hélium avec une plage de pression de 0.1 à 3 Torr. Les énergies des électrons incidents appliquées sont 5, 10, 15, 20, 25 et 30 keV.

II.1.1.4) L'intensité du courant:

Une méthodologie a été réalisée dans le but d'éviter la variation de l'intensité du courant de faisceau d'électrons lors des analyses, notamment avec l'augmentation de l'énergie. Pour se faire, il faut trouver une relation entre la taille de spot et l'énergie qui permet d'avoir une valeur constante de l'intensité de courant de faisceau d'électrons. Selon le document théorique « XL FEG Beam Current and Spot size information version 5.2 » de la compagnie FEI, on peut tracer le graphe théorique qui relie la taille de spot à l'intensité du courant de faisceau (Fig.3a). Le graphe qui donne les mesures expérimentales de l'intensité du courant de faisceau de la pointe Schottky de notre FEI Quanta 200 CFEG en fonction de la taille de spot est présenté en figure 3b. Ces mesures expérimentales ont été obtenues en utilisant une cage de Faraday reliée à un pico-ampèremètre de type Keithley.

CHAPITRE II : PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES ET MODÉLISATIONS

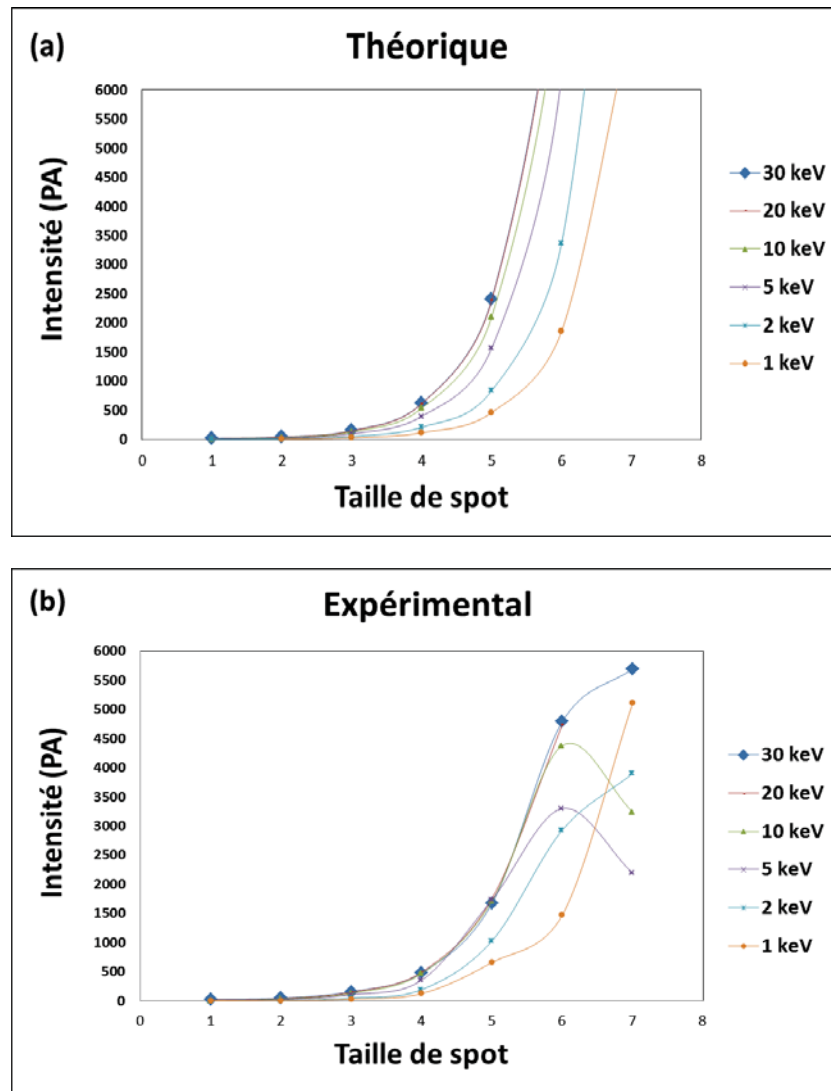


Figure.3. La variation de la taille de spot en fonction de l'intensité du courant de faisceau de la pointe Schottky du FEI Quanta 200 CFEG. (a) Calculs théoriques. (b) Mesures expérimentales.

Les résultats expérimentaux montrent clairement qu'à partir d'une taille de spot de 4.5, l'intensité expérimentale obtenue sera plus faible que la théorique. Cela est dû probablement au vieillissement de la pointe du filament. Donc, on peut choisir une intensité de 500 pA (0.5 nA) pour ne pas dépasser la taille de spot 4.5 et on trace un nouveau graph qui relie l'énergie et la taille de spot (Fig 4).

CHAPITRE II : PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES ET MODÉLISATIONS

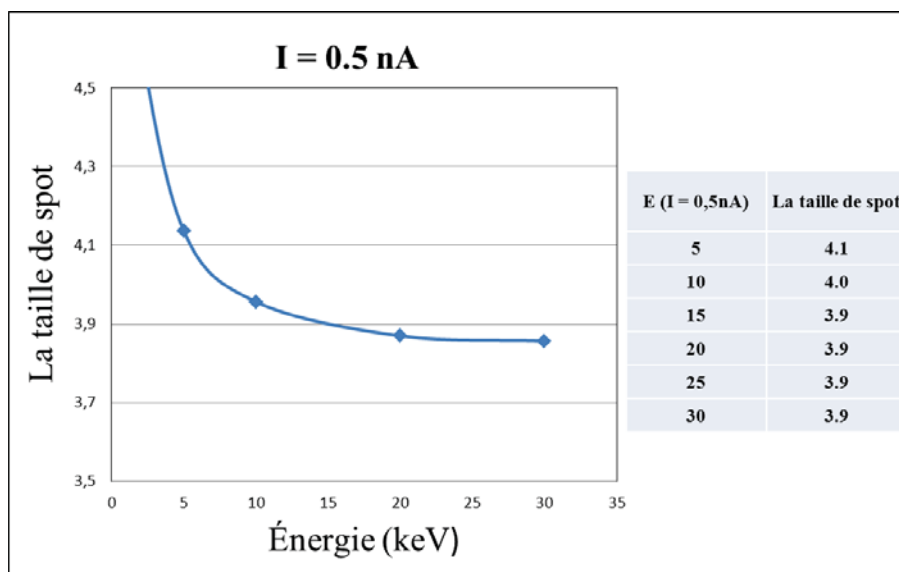


Figure.4. La variation de la taille de spot en fonction de l'intensité du courant de faisceau de la pointe Schottky du FEI Quanta 200 CFEG.

Ce graphe nous permet de manipuler la taille de spot suivant l'énergie appliquée pour avoir toujours une intensité du faisceau du courant constante sur l'échantillon ($I = 500 \text{ pA}$).

II.1.2) Spectroscopie X à dispersion d'énergie « EDAX GENESIS XM 4i » :

Le spectromètre à dispersion d'énergie EDS couplé avec le FEI Quanta 200 CFEG est de la marque GENESIS XM 4i de la compagnie EDAX. Les caractéristiques de ce détecteur à semi-conducteur Si(Li) refroidi à l'azote liquide sont indiquées dans le tableau suivant :

Diode	Si(Li) avec une fenêtre SUTW
Éléments détectés	A partir du Be
Résolution en énergie	132 eV ($\text{Mn}_{K\alpha}$)
Volume min. analysé*	De l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$
Précision des mesures*	de 1% à 10%
*Ces valeurs sont approximatives. Elles dépendent du matériau et des conditions expérimentales utilisées.	

Tableau. 1. Spécifications concernant le spectromètre X à dispersion d'énergie EDAX GENESIS XM 4i.

Les conditions analytiques sont identiques à celles appliquées pour l'imagerie. La distance de travail optimale qui est fixée à 2mm impose que l'angle d'inclinaison du spectromètre, ou d'émergence des rayons X (TOA = take off angle) est toujours égale à 35° . De plus, le meilleur taux de comptage est déterminé pour un temps mort compris entre 20% et 40%. D'un point de vue géométrique, on peut le réaliser via l'augmentation de l'angle d'admission

CHAPITRE II : PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES ET MODÉLISATIONS

du spectromètre en l'approchant vers l'échantillon. Les énergies du faisceau incident appliquées qui sont comprises entre 5 et 30 keV, exciteront efficacement les raies k des éléments des matériaux concernés par l'étude (voir section 2). Pour une analyse en mode Line-scan, certains paramètres expérimentaux importants ont été pris en compte pour l'acquisition des profils EDS dans des conditions d'expérience différentes: 1) Le temps d'acquisition pour la collecte du spectre est de 100s avec un temps d'amplification court de 6.4µs. 2) Les images électroniques ont été prises en mode électrons rétrodiffusés ou secondaires avec une résolution de 800 × 1024 pixels. 3) La durée de collecte à chaque point d'impact de faisceau d'électron est de 100 ms / pixel. Le choix de la distance totale du profil EDS balayée par le faisceau d'électrons à travers une interface (line scan distance) est fait pour avoir un profil EDS complet avec asymptotes horizontales. Cela dépend fortement de la taille du volume d'interaction des deux matériaux adjacents qui à son tour dépend de l'énergie du faisceau d'électrons. En plus, la distance entre deux points consécutifs d'impact du faisceau d'électrons est égale à la distance entre deux pixels consécutifs, cette distance est calculée en fonction de la résolution d'image utilisée et de la longueur totale du profil EDS.

II.2) Préparation d'échantillons et protocole expérimental :

II.2.1) Feuilles d'aluminiums incorporées dans la résine époxy :

Les feuilles d'aluminium sont issues de la société Goodfellow Ltd. Certaines informations concernant les procédures d'élaboration et les caractéristiques physiques, mécaniques, thermiques et même atomiques de ces échantillons sont décrites dans le site web de la société sous les références :

1) **AL000300** Feuille d'Aluminium

Épaisseur : 0,002 mm, Pureté : 99,1 %

2) **AL000405** Feuille d'Aluminium

Épaisseur : 0,02 mm, Pureté : 99,0 %

La résine utilisée est de type époxy basée sur le DGEBA « diglycidyl éther du bisphénol A » de poids moléculaire élevé avec un facteur de condensation proche de zéro. L'agent de durcissement est de type diéthylène triamine (DETA) avec un poids moléculaire de 248,3 g/mole. Les deux produits sont mélangés à une température ambiante avec un rapport stœchiométrique de 4 : 25 pour le DGEBA : DETA. La résine époxy liquide obtenue est

CHAPITRE II : PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES ET MODÉLISATIONS

versée dans un moule en plastique où la feuille d'aluminium est fixée perpendiculairement. Après 24 heures, la résine époxy sera solidifiée et la feuille d'aluminium sera bien incorporée (Fig5.a). Puis, un procédé de polissage progressif à l'aide de papiers abrasifs de type SiC de granulométrie décroissante et finition miroir sur un drap recouvert de suspension diamantée de $1\mu\text{m}$ de diamètre (Fig5. b).

II.2.2) Méthodologie et protocole expérimental pour l'analyse en mode pointé.

Les échantillons obtenus sont utilisés pour étudier la dégradation de la résolution en microanalyse X. La méthodologie proposée est décrite en détail dans le chapitre III. Un résumé de la méthodologie est donné ci-dessous :

1- Une feuille d'aluminium d'une épaisseur de $2\mu\text{m}$ placée perpendiculairement est enrobée de résine epoxy. L'épaisseur de cette feuille d'aluminium « zone à analyser » présente une contrainte pour l'analyse en High vacuum, car à partir d'une certaine énergie, le volume d'émission des rayons X dépasse la taille de la zone analysée,

Donc, pour une résolution meilleure en microanalyse X : $R_X \leq R_{Al}$ et $R_S \leq R_{Al}$

Où ;

R_X : rayon latéral de volume d'émission de rayons X

R_S : rayon de Skirt

R_{Al} : rayon de l'épaisseur de la feuille

Dans ce cas, le volume d'émission a un effet sur la résolution on applique tout d'abord la stratégie « énergie variable et pression fixe » pour trouver l'énergie optimale E_p qui vérifie la règle $R_X \leq R_{Al}$, puis on applique la stratégie « énergie fixe et pression variable » pour chercher la plage de pression qui vérifie la règle $R_S \leq R_{Al}$.

CHAPITRE II : PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES ET MODÉLISATIONS

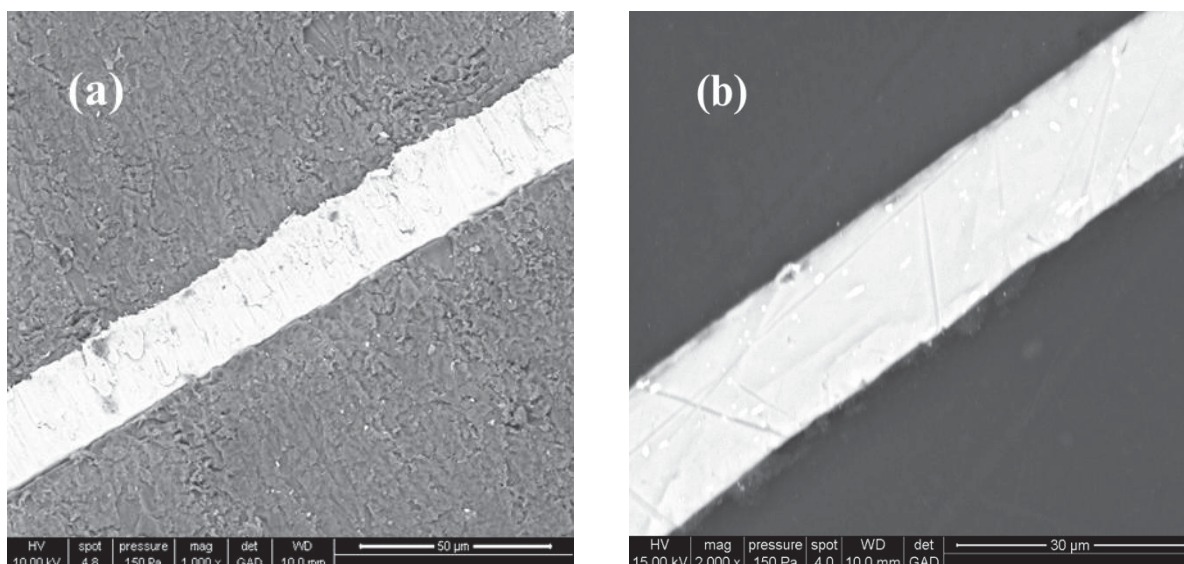


Figure 5. Feuille d'Aluminium de 20 µm d'épaisseur enrobée dans la résine époxy : (a) avant le polissage. (b) Après le polissage.

2- Une feuille d'aluminium d'une épaisseur de 20 µm placée perpendiculairement est enrobée de résine époxy. La taille de la zone à analyser ne présente pas une contrainte pour l'analyse en High vacuum dans la gamme d'énergie utilisé en MEB (1-30keV), car le volume d'émission des rayons X ne peut dépasser la taille de la zone analysée.

Donc, pour une résolution meilleure en microanalyse X : $R_S \leq R_{Al}$

Dans ce cas, le volume d'émission n'a pas un effet sur la résolution ($R_X < R_{Al}$ toujours), on n'applique que la stratégie «énergie fixe et pression variable», c'est-à-dire qu'on choisit l'énergie d'analyse voulue et on cherche la plage de pression qui vérifie la règle $R_S \leq R_{Al}$.

La dégradation de la résolution spatiale en microanalyse X a été caractérisée en mode pointé en mesurant l'intensité nette de C_K de la résine époxy en fonction de l'énergie. Tout d'abord, en mode high-vacuum, on pointe le faisceau d'électrons perpendiculairement et au milieu de la feuille d'aluminium puis on augmente l'énergie du faisceau. L'énergie au-dessus de laquelle les photons de C_K commencent à apparaître est considérée comme l'énergie limite qui indique que la résolution spatiale des rayons X sera dégradée. En mode low-vacuum, il y a différentes possibilités pour caractériser la dégradation de la résolution en comparant la valeur de l'intensité de C_K obtenue en low-vacuum (I_{LV}) avec celle obtenue en high vacuum (I_{HV}) pour la même énergie appliquée.

CHAPITRE II : PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES ET MODÉLISATIONS

- Si $I_{HV} = I_{LV} = 0$; dans ce cas, il n'y a pas de dégradation de la résolution. La taille de skirt et le volume d'interaction sont toujours à l'intérieur de la zone analysée. Donc, $(R_S \text{ et } R_X) \leq R_{AI}$
- Si $I_{HV} = 0$ et $0 < I_{LV}$; dans ce cas, la résolution n'est gouvernée que par le skirt. la taille de skirt dépasse la zone analysée et le volume d'interaction reste toujours à l'intérieur. Donc $R_S \geq R_{AI}$ et $R_X \leq R_{AI}$.
- Si $0 < I_{HV} < I_{LV}$; dans ce cas, la résolution est gouvernée par le skirt et le volume d'interaction car leurs tailles dépassent la zone analysée. Mais, le skirt affecte la résolution plus le volume d'interaction. Donc, $R_{AI} < R_X \leq R_S$.
- Si $0 < I_{HV} \approx I_{LV}$; dans ce cas, la résolution est gouvernée par le skirt et le volume d'interaction car leurs tailles dépassent la zone analysée. Mais, le volume d'interaction affecte la résolution plus que le skirt. Donc, $R_{AI} < R_S \leq R_X$.

Les paramètres expérimentaux disponibles qui modifient R_S et R_X sont : la pression, l'énergie et le type de gaz utilisé. Pour déterminer les limites de la résolution ultime dans la microanalyse X, il faut changer les paramètres expérimentaux en suivant les deux stratégies expliquées dans la méthodologie :

- Pression fixe et énergie variable
- Énergie fixe et pression variable

II.2.3) Feuille d'aluminium assemblée avec une Feuille de cuivre :

Le mode line-scan pour l'acquisition des profils EDS sera appliqué en utilisant des métaux standards. Les échantillons choisis sont : l'aluminium ($Z = 13$) et le cuivre ($Z = 29$). La variation de l'intensité X des raies caractéristiques de l'élément Al_K et de l'élément Cu_K à l'interface aluminium/cuivre sera étudiée. Le choix des matériaux analysés est très important surtout pour éviter le phénomène d'interférence par recouvrement/superposition des raies X lors d'analyse EDS. L'échantillon est composé de deux pièces métalliques (aluminium et cuivre) issus de la société Goodfellow Ltd. Plus d'information et de détail sur ces matériaux métalliques se trouvent dans le site web de la société sous les références :

1) AL000700 Feuille d'Aluminium

Épaisseur : 1,0 mm, Pureté : 99,0 %

CHAPITRE II : PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES ET MODÉLISATIONS

2) CU000747 Feuille de Cuivre

Epaisseur : 1,0 mm, Pureté : 99,9 %

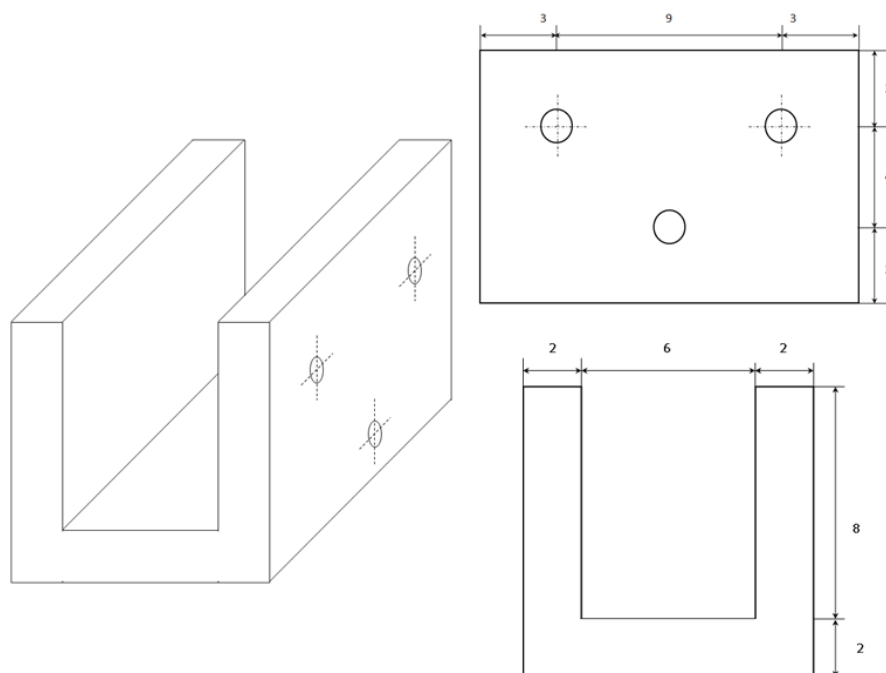


Figure. 6. Support échantillon pour le couple Aluminium/Cuivre interface. Les dimensions sont en mm.

La géométrie de l'échantillon est sous forme de plaquettes rectangulaires de dimensions 15 mm de longueur, 8 mm de largeur et 2 mm d'épaisseur. Un procédé de polissage progressif à l'aide de papiers abrasifs de type SiC de granulométrie décroissante et finition miroir sur un drap recouvert de suspension diamantée de 1 μ m de diamètre sur l'une des deux faces de chaque matériau est réalisé. Le but est d'éliminer la structure superficielle (la rugosité) du matériau jusqu'à obtenir une surface totalement lisse. Ainsi, les deux pièces sont assemblées par leurs côtés lisses et puis sont fixées dans un support échantillon introduit dans l'enceinte du MEB-PV. Le matériau de support est de l'acier inoxydable. Les dimensions internes et externes du support utilisé sont illustrées dans la figure 6. Avant de commencer l'acquisition des profils EDS, il faut prendre en considération les étapes suivantes :

- Ne pas polir l'échantillon dans le sens transversal qui ramène des bouts d'un matériau à l'autre, donc il faut polir dans le sens longitudinal pour éviter ce problème.
- Utiliser le microscope optique à chaque étape de polissage pour confirmer qu'il n'y a pas des impuretés indésirables.
- Il est préférable de polir la surface de l'échantillon le jour même des essais en MEB-PV pour éviter toute éventuelle oxydation.

CHAPITRE II : PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES ET MODÉLISATIONS

II.2.4) Méthodologie et protocole expérimental pour l'analyse en mode line-scan

L'objectif ici est d'arriver à caractériser l'effet du volume d'interaction et l'effet de skirt sur la microanalyse X à l'interface entre deux matériaux. Pour se faire, calculer la distance à l'interface D_{INT} d'un profil EDS, comme expliqué dans le chapitre IV, en changeant les paramètres expérimentaux est la meilleure façon pour suivre avec précision la dégradation de la résolution de la microanalyse X. Avant de procéder aux tests il faut prendre en considération l'énergie minimale d'ionisation de chaque élément ($E_{Al_K} = 1.486 \text{ keV}$, $E_{Cu_K} = 8.040 \text{ keV}$). Les conditions expérimentales à suivre pour l'acquisition des profils EDS sont décrites dans la section 1.2. Il est très important aussi de garder le même courant de faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon lors de changement d'énergie comme expliqué auparavant. L'acquisition d'un profil EDS à travers l'interface Al/Cu peut se faire par l'enregistrement de la variation de l'intensité d'un élément (Al_K ou Cu_K) concerné le long de l'interface. A chaque pixel un spectre EDS qui sera cumulé le long de la ligne de balayage pour extraire les intensités servant à construire le profil EDS.

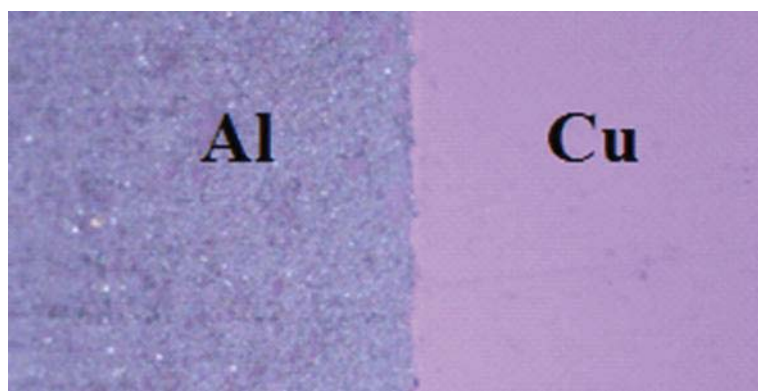


Figure.7. Image optique de l'interface (Al/Cu)

Les figures 8 (a) et (b) présentent les profils EDS expérimentaux obtenus pour la raie Al_K et pour la raie Cu_K à l'interface Al/Cu. Les figures illustrent les variations de l'intensité en fonction de la distance à l'interface, ainsi que la forme des profils EDS en fonction de l'énergie. Les profils EDS expérimentaux ont une forme sigmoïdale qui s'élargit avec l'augmentation de l'énergie.

CHAPITRE II : PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES ET MODÉLISATIONS

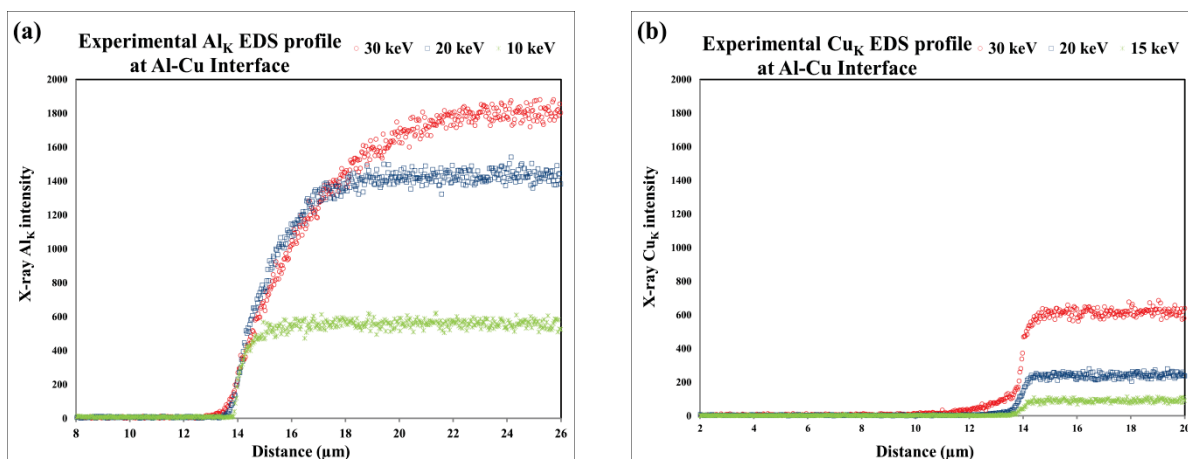


Figure. 8 Profils EDS expérimentaux de la variation de l'intensité de la raie Al_K (a) et la raie Cu_K (b) en fonction de la distance entre deux matériaux adjacents (Al-Cu) à 10, 20, 30 keV.

II.2.4.1) Le lissage des profils EDS :

La précision des mesures de la distance interfaciale (la résolution à l'interface D_{INT}) dépend fortement de la précision de la valeur de saturation de l'intensité ($I_{100\%}$). Pour déterminer cette valeur correctement, la fonction qui peut lisser les données expérimentales du profil EDS doit être déterminée. Le site web gratuit d'ajustement des courbes et de surfaces "<http://zunzun.com/>" a été utilisé pour chercher la fonction appropriée. Il s'agit d'une procédure mathématique pour trouver la meilleure courbe et la fonction correspondant à un ensemble de données. Le choix de la fonction correspondante est basé sur la plus faible somme de l'erreur quadratique absolue. En outre, pour éviter le sur-ajustement, la distance entre deux points d'analyse a été minimisée. Parmi les différentes fonctions mathématiques sigmoïdes proposées pour s'adapter à tous les profils EDS que ce soit en high vacuum ou en low-vacuum, la meilleure équation est le "Don Levin sigmoïde". La formule DLS est donnée ci-dessous :

$$Y = a_1 / (1 + \exp(-(X - b_1)/c_1)) + a_2 / (1 + \exp(-(X - b_2)/c_2)) + a_3 / (1 + \exp(-(X - b_3)/c_3)) \quad (1)$$

Où $a_1, b_1, c_1, a_2, b_2, c_2, a_3, b_3, c_3$ sont des constantes.

CHAPITRE II : PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES ET MODÉLISATIONS

II.2.4.2) Calcul de la distance interfaciale (D_{INT}) :

Les approximations proposées pour calculer le D_{INT} sont:

- 2-98% (Largeur au dixième de la hauteur FWTM)
- 12-88% (Largeur à mi-hauteur FWHM)

L'outil «nonlinear curve fit» d'OriginPro 8.5 et le langage OriginC ont été utilisés pour lisser les profils EDS et calculer en même temps la résolution à l'interface D_{INT} avec précision.

Exemple : Après le lissage de profil EDS de la raie Al_K à l'interface Al-Cu en mode conventionnel ($E= 20$ keV), le logiciel de lissage donne les constantes : $a_1, b_1, c_1, a_2, b_2, c_2, a_3, b_3, c_3$ suivantes :

$$\begin{aligned} a_1 &= 5.1143010999111823E+02 \\ b_1 &= -7.1857101313662179E+02 \\ c_1 &= 1.5387997641642076E+02 \\ a_2 &= 5.3837893931653400E+02 \\ b_2 &= 1.3025001639500133E+03 \\ c_2 &= 7.7158376421564526E+02 \\ a_3 &= 3.8045319089643385E+02 \\ b_3 &= 1.9273804221908972E+02 \\ c_3 &= 3.0920156314547779E+02 \end{aligned}$$

Le graph résultant de notre test qui montre la cohérence entre le modèle « Don Levin Sigmoid » et les données expérimentales du profile EDS est présenté dans la figure ci-dessous.

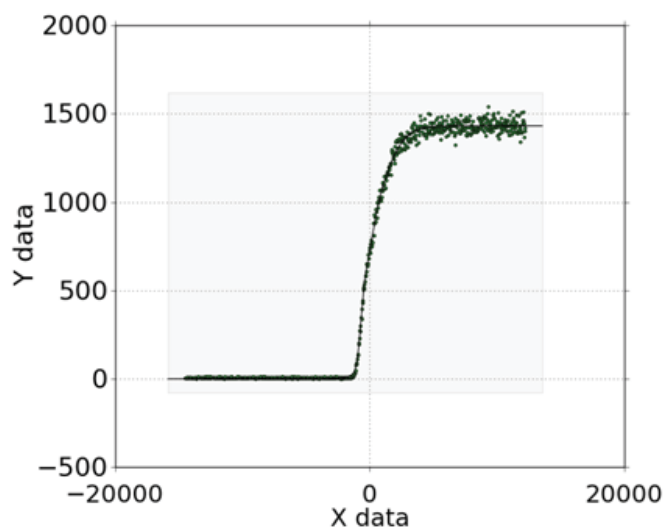


Figure. 9. lissage de profil de la raie Al_K (Al-Cu) en mode conventionnel ($E= 20$ keV) par l'équation sigmoïdale « Don Levin Sigmoid »

CHAPITRE II : PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES ET MODÉLISATIONS

Les résultats de calcul concernant la distance interfaciale D_{INT} en utilisant l'approximation « 2-98% Largeur au dixième de la hauteur FWHM » sont présentés ci-dessous :

$I_{Max (100\%)}$	$I_{98\%}$	$I_{2\%}$	$X_{98\%}$	$X_{2\%}$	$D_{FWTM (2-98\%)}$
1430	1401	28	3525	-1338	4863

Les résultats de calcul concernant la distance interfaciale D_{INT} en utilisant l'approximation « 12-88% Largeur à mi-hauteur FWTM » sont présentés ci-dessous :

$I_{Max (100\%)}$	$I_{88\%}$	$I_{12\%}$	$X_{88\%}$	$X_{12\%}$	$D_{FWHM (12-88\%)}$
1430	1258	171	1900	-884	2784

Cette différence entre les deux D_{INT} montre clairement que la distance interfaciale sera plus large quand on approche des deux extrémités du profil EDS.

II.3) Simulation Monte Carlo « Casino V2.42 » :

Cette partie est consacrée à la simulation, par une méthode de Monte Carlo en utilisant le logiciel CasinoV2.42. La simulation est appliquée pour mesurer la dégradation de la résolution de l'imagerie en électron rétrodiffusée et de la microanalyse X en mode high-vacuum quand l'énergie augmente. Nous nous intéressons à la simulation des trajectoires des électrons dans différents types d'échantillons métalliques, oxydes et polymères. Dans un premier temps, nous expliquons le principe de la méthode Monte Carlo ainsi que l'utilisation du logiciel CasinoV2.42. Puis, dans un second temps, nous présenterons deux méthodes pour suivre l'évolution de la dégradation de la résolution en fonction de l'énergie : la méthode d'analyse en line-scan et la méthode d'analyse en pointé.

II.3.1) Principe de la méthode Monte Carlo :

Les méthodes de simulation Monte Carlo sont des outils indispensables pour simuler les trajectoires des électrons lors de l'interaction électron-matière. Ce sont des méthodes qui se prêtent bien à la modélisation pour traiter des phénomènes de diffusion et de trajectoire fortement aléatoire de particules. L'objectif est de simuler des cas particuliers difficiles à tester expérimentalement. Afin de réussir la simulation de ces interactions, il est nécessaire de suivre une série d'étapes. Tout d'abord, une particule primaire est générée dans des conditions initiales fixes et prédéfinies. La particule peut se déplacer librement jusqu'à certaine distance

CHAPITRE II : PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES ET MODÉLISATIONS

avant d'interagir physiquement la première fois avec une autre particule. Cette distance entre deux évènements sera échantillonnée par un générateur de nombres aléatoires. Puis, toutes les interactions possibles sont prises en compte par le programme afin de proposer des probabilités d'évènement. En plus, il est important que l'intervalle de l'espace déterminé par un programme interne « le pas, ou step-size » prenne en compte les effets continus résultants comme les limites du volume d'interaction, le seuil pour la production de particules secondaires...etc. L'ajout de certains paramètres d'échantillonnage est nécessaire aussi pour déterminer les valeurs des autres variables. Ces étapes se répètent après que la première interaction est terminée pour toutes les données primaires, puis le logiciel enregistre les résultats obtenus dans les régions cibles.

II.3.2) Le logiciel Casino V2.42 :

Connaitre le volume d'interaction et le volume d'émission des signaux lors d'interaction électron-matière est nécessaire en vue d'interpréter les résultats de la microanalyse X et l'imagerie obtenus par microscopie électronique. Le volume d'interaction n'est vraiment pas facilement accessible par des mesures expérimentales simples et directes, sauf dans des cas spécifiques tel que l'analyse de structures stratifiées de compositions et d'épaisseurs connues ou des mesures de la variation de l'intensité des rayons X des éléments à travers une interface entre deux matériaux. Il est devenu relativement aisé de comparer les mesures expérimentales et les calculs théoriques de la résolution spatiale en microanalyse X ou en imagerie avec l'avancement de la théorie de l'interaction électron matière et le développement des méthodes de simulation de type Monte Carlo. Il existe plusieurs logiciels de simulation de trajectoires électroniques et du rayonnement X émis. Le logiciel Casino V2.42 (l'acronyme signifie monte **C**ARlo **S**Imulation of electro**N** trajectory in **s**Olids) apparait le mieux adapté à notre cas d'étude. C'est un logiciel complet et simple d'emploi, cet utilitaire efficace prend en compte les modèles de diffusion optimaux à ces énergies (0.1 à 30 keV). Ce logiciel est applicable aux cibles massives pures ou multicouches, sous des conditions opératoires définies par l'utilisateur, initialement dans le cadre d'un MEB conventionnel.

CHAPITRE II : PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES ET MODÉLISATIONS

II.3.3) Mode d'analyse en line-scan appliqué à l'échantillon Al/Cu :

II.3.3.1) Protocole de simulation :

La simulation de la trajectoire du faisceau d'électrons à l'interface entre deux métaux (Al/Cu) peut mettre en évidence les profils EDS en passant d'un matériau à l'autre. Les étapes à suivre et les paramètres ajustables dans le logiciel de simulation Monte Carlo « Casino V2.42 » pour tracer les profils EDS du signal Al_K et du signal Cu_K (à l'interface Al/Cu) sont:

- Définition de l'échantillon et ses paramètres (le nom de l'élément, la composition chimique, le numéro atomique Z et la densité). Dans le cas de deux matériaux adjacents, il faut utiliser les options : « Use substrate » et « Grain boundary » en même temps.
- Choisir les paramètres liés au microscope : l'énergie, le diamètre du faisceau. La taille du faisceau d'électrons doit être constante pour ne pas affecter la résolution. Le rayon de faisceau est calculé en fonction de la taille de spot qui est expérimentalement proche de la valeur 4.

Énergie (keV)	1	5	10	20	30
Taille de spot	4	4	4	4	4
Rayon du faisceau (nm)	2.6	2.05	1.7	1.3	1.05

Table. 2. Le rayon du faisceau calculé en fonction de la taille de spot et de l'énergie.

- Déterminer le nombre d'électrons utilisés pendant la simulation (10000 électrons), ainsi que le temps entre Back ups (5 min).
- L'inclinaison de l'échantillon reste toujours à zéro.
- L'option « Scan the beam to create an image » doit être cochée. La distance entre 2 points (le pas) et la distance parcourue par le faisceau sont calculés comme suit.

CHAPITRE II : PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES ET MODÉLISATIONS

	Distance parcourue (μm)	Nombre de points	Pas (μm)
Al_K à l'interface Al/Cu	-12 à 6	900	0.02
Cu_K à l'interface Al/Cu	-2 à 6	400	0.02

Table (2) : paramètres de simulation pour tracer les profils de la raie Al_K et la raie Cu_K

Le choix de différents modèles physiques est effectué comme suit :

- ✓ La section efficace différentielle élastique : «Mott par interpolation »
- ✓ La section efficace totale élastique : «Mott par interpolation »
- ✓ La section efficace d'ionisation : « Castani »
- ✓ Le potentiel d'ionisation : « Joy et Luo»

En se basant sur la littérature et quelques essais préliminaires, ces modèles physiques choisis s'avèrent décrire le plus fidèlement les résultats expérimentaux dans la gamme d'énergie étudiée.

II.3.3.2) La précision de la simulation :

En relançant les simulations et en gardant les mêmes paramètres, on pourra remarquer quelques petites variations qui ne sont pas significatives, puisque les courbes restent presque invariables.

La Figure 10 présente l'évolution du volume d'interaction à différents points d'impact du faisceau d'électrons primaires entre l'aluminium et le cuivre. Cela permet de savoir directement la provenance des signaux émis de l'aluminium ou du cuivre ou des deux matériaux en même temps. Quand le faisceau incident est pointé dans le substrat du cuivre à $2 \mu\text{m}$ de l'interface, la totalité du volume d'interaction se trouve dans le cuivre seulement ; mais lorsque le faisceau est plus proche de l'interface, le volume sondé par le faisceau incident comprend à la fois de l'aluminium et du cuivre. Ceci peut durer jusqu'à une distance de $4 \mu\text{m}$ après l'interface. Cette asymétrie est due à la grande différence entre les volumes d'interaction du cuivre et de l'aluminium qui est une conséquence directe de la différence de

CHAPITRE II : PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES ET MODÉLISATIONS

numéro atomique et de la densité des deux matériaux. Il est donc prévu que les profils EDS n'auront pas une forme symétrique.

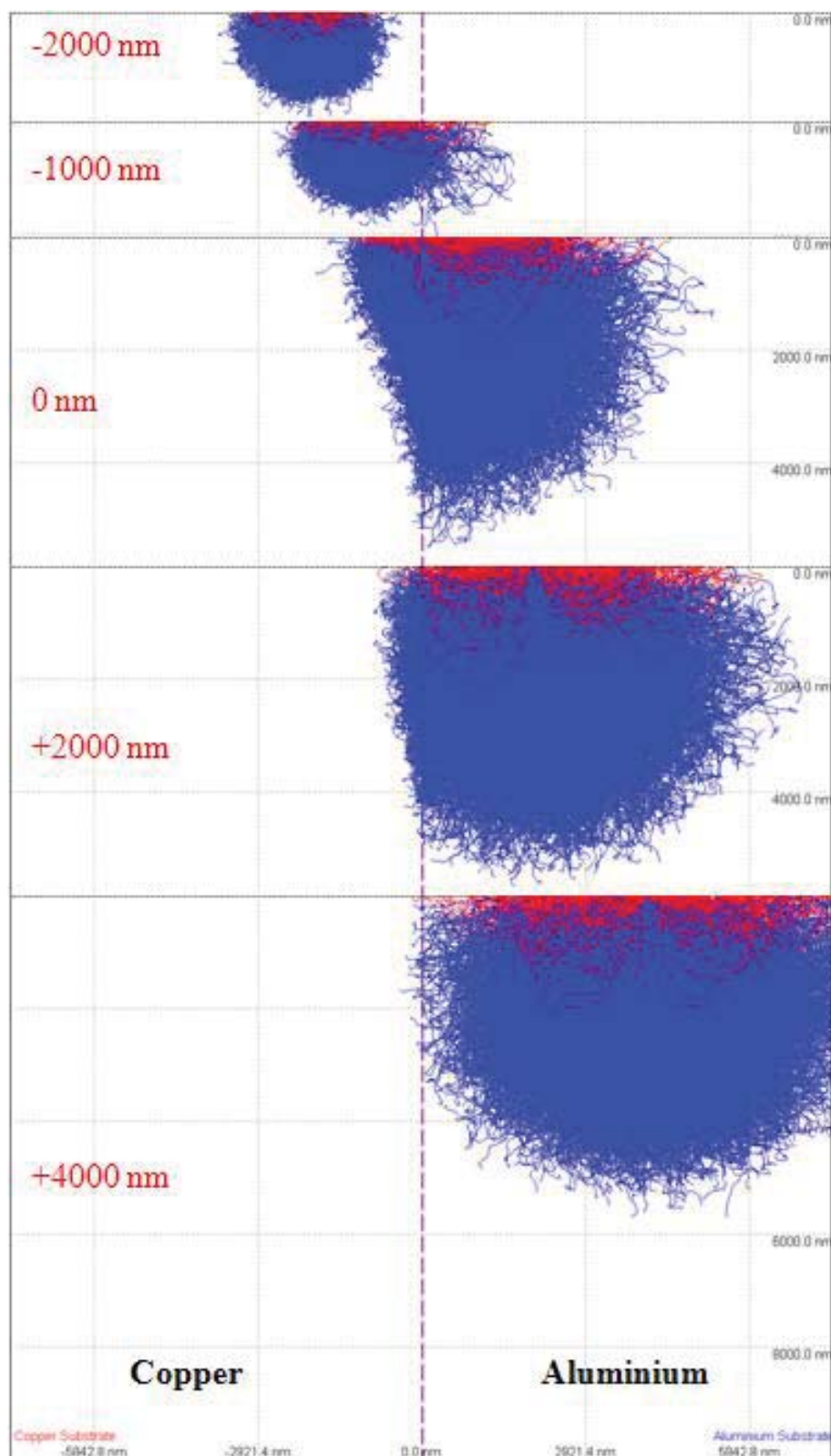


Fig. 10. Simulation Monte Carlo par Casino V2.42 du volume d'interaction (trajectoires des électrons) en High vacuum à travers l'interface Cuivre/Aluminium à une énergie de 25 keV. Les électrons primaires pénétrants sont en bleu. Les électrons rétrodiffusés sont en rouge.

CHAPITRE II : PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES ET MODÉLISATIONS

II.3.3.3) La résolution interfaciale :

Les profils EDS simulés du signal Al_K et du signal Cu_K à l'interface Al/Cu sont présentés dans les figures 11 (a) et (b) respectivement. La contribution du volume d'interaction au profil EDS à l'interface est inévitable. Cela donne une forme de sigmoïde pour tous les profils. En outre, la variation de l'énergie a un impact sur le profil EDS et son point d'inflexion. Quand on augmente l'énergie, les profils EDS de formes sigmoïdes s'élargissent horizontalement. De plus, l'intensité maximale de profil EDS augmente avec l'énergie ainsi que l'intensité de son point d'inflexion à l'interface. De plus, la forme des profils EDS du signal Cu_K est moins élargie que celle du signal Al_K obtenue dans des conditions similaires, cela est dû au volume d'interaction du cuivre qui est beaucoup plus petit que le volume d'interaction d'aluminium. Les figures 11 (a) et (b) montrent aussi l'effet de la densité et du numéro atomique du matériau adjacent sur la résolution. On remarque que la résolution dans un matériau lourd sera vraiment affectée quand le matériau adjacent est plus léger. En conséquence, la résolution dans un matériau léger ne change pas tant que le matériau adjacent est toujours lourd. On peut le voir clairement sur les profils de la raie Al_K à l'interface Al/Cu, car (Z_{Al}, ρ_{Al}) sont beaucoup plus faibles que (Z_{Cu}, ρ_{Cu}) . Il convient de noter que la même méthodologie utilisée pour lisser les profils expérimentaux via l'équation de « Don Levin Sigmoid » et calculer leurs distances interfaciale (D_{INT}) sera aussi appliquée pour lisser et calculer les D_{INT} des profils simulés. La meilleure adéquation entre les données expérimentales et simulées de la distance interfaciale (D_{INT}) est observée en utilisant le modèle physique de Mott pour les sections efficaces élastiques ainsi que le modèle physique basé sur l'approche de Joy et Luo. Cela est bien visible en se basant sur l'approximation de 12-88% (FWHM) où l'écart entre les deux types de D_{INT} est presque négligeable. Par contre, l'écart est significatif si on utilise l'approximation 2-98% (FWTM). La raison de cette divergence vient de la position de bornes issues de l'approximation 2-98% (FWTM) qui se situent dans des zones instables du profil EDS.

CHAPITRE II : PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES ET MODÉLISATIONS

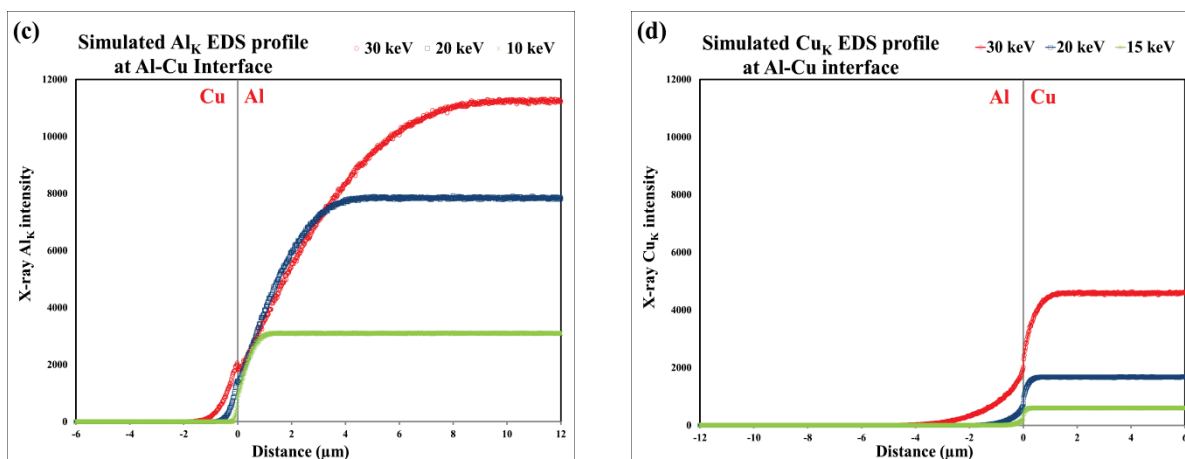


Figure. 11 Profils EDS simulés «Casino V2.42 » de la variation de l'intensité de la raie Al_K (a) et de la raie Cu_K (b) en fonction de la distance entre deux matériaux adjacents à des énergies de 10, 20, 30 keV.

II.3.4) Mode d'analyse en mode pointé appliqué aux échantillons PMMA, Oxyde de silicium et Aluminium :

Une deuxième méthode pour explorer la résolution latérale en fonction de l'énergie d'électrons primaires est basée sur le calcul de la distribution radiale des rayons X après l'impact du faisceau. La MC-simulation « Casino V2.42 » est utilisée aussi afin d'explorer cette résolution latérale en mode d'analyse « pointé ». A cet effet, on calcule la distance de la distribution radiale des rayons X obtenue lorsqu'on s'éloigne du point d'impact du faisceau. Celle-ci est différente de la distance de la distribution latérale de l'intensité des rayons X quand un faisceau d'électrons balaye perpendiculairement une interface abrupte de deux matériaux de composition différente.

II.3.4.1) Le choix de matériau :

Le choix de matériau pour étudier la dégradation latérale via la simulation Monte Carlo en mode pointé est basé sur le comportement de ce matériau lors de l'interaction électron matière ainsi que ses propriétés intrinsèques. Donc, nous avons choisi trois matériaux suivant ces conditions : Le Poly-méthacrylate de méthyl (PMMA) est un polymère non conducteur à faible densité et sensible au faisceau d'électrons. La silice est un matériau oxyde isolant mais peu sensible aux électrons incidents. Par contre l'aluminium est un matériau conducteur avec un faible numéro atomique et une densité relativement élevée comparé au PMMA et à la silice. Les propriétés physiques de ces trois types de matériaux utilisés pour la simulation sont décrites dans le tableau 3 :

CHAPITRE II : PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES ET MODÉLISATIONS

	PMMA (C ₅ O ₂ H ₈)			Silice (SiO ₂)		Aluminium (Al)
	C	O	H	Si	O	Al
Numéro atomique	6	8	1	14	8	13
fraction en poids	0.599848	0.319614	0.080538	0.467435	0.532565	1
Densité (g/cm ³)		1.188		2.648		2.7

Table. 3. Propriétés physiques de PMMA, Silice et aluminium utilisés dans CasinoV2.42.

II.3.4.2) Protocole de simulation en microanalyse X :

Pour notre étude on s'attachera tout d'abord à caractériser l'effet du volume d'interaction sur la dégradation de la résolution latérale lors d'analyse EDS. Le but est d'arriver à calculer la distance de la distribution radiale des rayons X (R_X) qui correspond à la distance en largeur au-dessus de laquelle l'émission du rayon X est inexistante. Il est intéressant de signaler qu'on ne prend en considération que les rayons X émis et non pas générés (l'effet de l'absorption par la matrice ou par un matériau adjacent en cas d'interface). Apparemment dans le logiciel Casino V2.42 on utilise une terminologie non uniforme pour décrire la génération et l'émission des rayons X. Les rayons X générés qui ne s'échappent pas de l'échantillon (normalement appelés générés) sont appelés "**Non-absorbed**", et les rayons X qui s'échappent de l'échantillon et atteignent le détecteur (normalement appelés détectées ou émis) sont appelé "**Absorbed**".

La simulation des trajectoires des électrons dans les cibles PMMA, silice et aluminium par Casino2. V42 ne présente pas de difficulté. Les étapes importantes pour pouvoir extraire la distance radiale des rayons X sont décrites ci-dessous :

- ✓ Pointer le faisceau d'électrons perpendiculairement à la surface de l'échantillon en utilisant les mêmes conditions pour tracer les profils EDS sauf qu'il faut cocher la case « From 0 » et ne pas la case « Scan the beam to create an image ». Puis, lancer la simulation.

CHAPITRE II : PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES ET MODÉLISATIONS

- ✓ Exporter sur Excel les valeurs de la distribution des rayons X émis en largeur en profondeur (Figure. 12a) et en largeur (Figure. 12b) à partir de « X-Ray » et « X-Ray Radial Distribution » respectivement.
- ✓ Extraire les valeurs de la distance latérale de la distribution des rayons X émis du volume d'interaction selon les deux façons suivants :
 - R_{\max} : la distance maximale d'émission des rayons X en largeur
 - $R_{99\%}$: la distance à 99% d'émission des rayons X en largeur

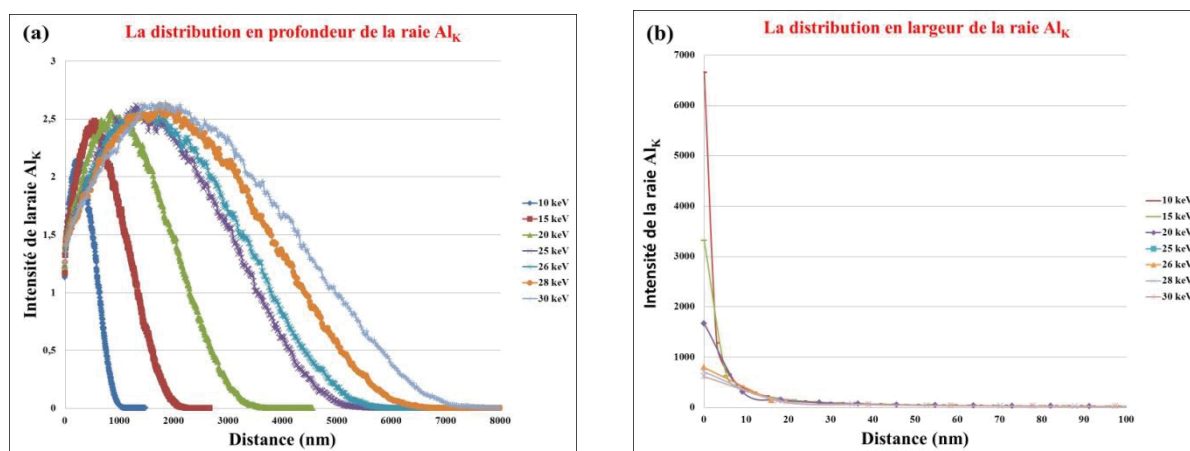


Figure. 12. Courbes de la distribution en profondeur (a) et en largeur (b) des rayons X de la raie Al_K pour différentes énergies d'électrons primaires obtenues par Casino V2.42.

Il est très clair que l'énergie du faisceau d'électrons primaires augmente la distance d'émission en profondeur et en largeur des rayons X. La fonction de distribution des rayons X en largeur suit une distribution gaussienne, par contre de la distribution en profondeur est composée de deux fonctions transitoires, « transient » et gaussienne.

II.3.4.3) Protocole de simulation en mode BSE

La même méthode qui a été appliquée pour calculer R_X sera aussi appliquée pour calculer R_{BSE} . Pour extraire les valeurs de R_X (R_{BSE}) suivant les deux façons de calcul proposées, il faut d'abord obtenir les courbes de la distribution des rayons X (électrons rétrodiffusés) latérale en changeant l'énergie des électrons primaires.

CHAPITRE II : PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES ET MODÉLISATIONS

II.4) Conclusion :

L'optimisation des conditions expérimentales (surtout l'intensité de courant) ainsi que l'adaptation des modèles physiques dans la simulation a permis de diminuer l'écart entre les profils EDS simulés et expérimentaux (voir chapitre IV). La meilleure adéquation entre les données expérimentales et simulées est observée en utilisant le modèle physique de Mott pour les sections efficaces élastiques ainsi que le modèle physique basé sur l'approche de Joy et Luo. Il est à noter qu'en utilisant l'approximation 2-98% (FWTM), une déviation moins significative entre les valeurs D_{INT} simulées et expérimentales est remarquée. La cause principale de cette divergence non importante est que les valeurs D_{INT} obtenues par cette approximation sont extraites des zones instables des profils EDS. En revanche, l'approximation 12-88% (FWHM) donne des valeurs de D_{INT} obtenues par la simulation plus proches de ceux obtenus par l'expérience. Cette approximation est recommandée pour suivre l'évolution de la distance interfaciale D_{INT} pour comparer les données expérimentales et simulées juste en mode high-vacuum. En effet, les profils EDS obtenus en mode low-vacuum ont un comportement asymptotique spécial. Car les parties du profil EDS les plus affectées par le skirt sont les asymptotes. En se basant sur cette conclusion, l'évolution de la dégradation de la résolution interfaciale du mode high-vacuum au mode low-vacuum sera mieux évaluée par l'approximation 2-98% (FWTM). De plus, les essais préliminaires montrent que la distance latérale de distribution de rayons X qui contient 99% des rayons X émis calculée par Casino V2.42 (comparé par rapport à la distance latérale maximale de distribution de rayons X) émis représente la vraie résolution des rayons X émis par l'échantillon et capté par le détecteur EDS.

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

CHAPITRE III : La Résolution Spatiale en Mode d'Analyse Pointé

CHAPITRE III : La résolution spatiale en mode d'analyse pointé

III.1) Skirting effects in the variable pressure scanning electron microscope: Limitations and improvements

III.1.1) Abstract:

A new approach has been initiated to improve the spatial lateral resolution of the X-ray microanalysis and the backscattered electrons modes in variable pressure or environmental scanning electron microscope (VP-ESEM). This approach is based on correlation between two concepts: the electron beam skirt radius in the gas (R_S) and the generation volume radius (R_X) of X-ray signals and the generation volume radius (R_{BSE}) of backscattered electrons in the material. In order to follow the relationship between R_S , R_X and R_{BSE} , PMMA polymer, silicon oxide and aluminium are used. The results of the simulation show the existence of the best lateral resolution conditions named R (P, E) depending on the pressure and the energy for each material. This approach will enable us to propose some optimal experimental conditions to characterize different materials.

III.1.2) Highlights:

► New approach to improve the spatial lateral resolution of the X-ray microanalysis and the backscattered electrons modes in variable pressure or environmental scanning electron microscope (VP-ESEM). ► Correlation between two concepts: the electron beam skirt radius and the generation volume radius of signals in the material. ► The existence of the best lateral resolution conditions named R (P, E) depending on the pressure and the energy for each material.

III.1.3) Keywords:

VP-ESEM; Lateral spatial resolution; X-ray microanalysis; Backscattered electrons; Skirt

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

III.1.4) Introduction :

In Conventional Scanning Electron Microscope (CSEM) the penetration of the primary electrons in the material is accompanied by a broadening of the incident beam with a gradual loss of electrons energy. This is a direct consequence of elastic and inelastic scattering between electrons and solid atoms/molecules. The size of the envelope containing these interactions is commonly known as “the interaction volume” which is more elongated when the atomic number of material is low ([Goldstein and Yakowitz, 1975](#)). During electron-material interaction, signals such as characteristic X-ray and backscattered electrons (BSE) can emerge from this interaction volume. In fact, the practical lateral spatial resolution is considered to be limited by many factors ([Meredith et al., 1996](#)): the lateral spatial distribution of emitted signals “or the emission volume size within material”, the primary electron beam size and the ratio between the signal and its random variation “noise”. The approach used here to determine the lateral spatial resolution of the X-ray microanalysis and the backscattered electrons modes is based on the broadening of electrons within material. In high vacuum SEM, the higher lateral spatial resolution is the lower emission volume and consequently the lower interaction volume. Currently, there are several semi-empirical equations to calculate the depth electron penetration ([Everhart and Hoff, 1971](#); [Gruen, 1956](#); [Kanaya and Okayama, 1972](#)). On the other hand, a few studies were dedicated to calculate the lateral electron broadening ([Lukiyanov et al., 2009](#)). The Monte Carlo simulation is considered as the best way for estimating the lateral spatial resolution in the case of X-ray microanalysis and BSE electron imaging ([Norman, 2001](#)).

In variable pressure scanning electron microscope (VP-SEM), the collision of some electrons with atoms/molecules of gas is unavoidable, when the primary electron beam exit the final pressure limiting aperture PLA and enter in the specimen chamber. The main result of this collision is the scattering of electrons. However, the neutral gas itself can undergo some modifications due mainly to the ionization phenomena. In this case, the production of signals such as secondary electrons, backscattered electrons and X-rays, is not neglected. The presence of a gaseous environment in the VP-SEM modifies the primary electron beam profile then the electron beam can be generally divided into two fractions: (1) un-scattered beam, which retain the same distribution profile and also the same diameter as the original electron probe; (2) scattered beam, which affects the trajectory of the primary electron beam and distributed around it to forms what is known as a “beam skirting”, usually spreads over

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

the size of the electron probe diameter ([Danilatos, 1988](#); [Wight, 2001](#); [Wight and Zeissler, 2000](#)). It is of a paramount importance to know the magnitude and the extent of the electron beam skirt and how closely the scattered fraction can affect the spatial resolution of X-ray microanalyses and the BSE imaging in the VP-SEM. The scattered fraction of beam depends on several operating parameters: gas type, pressure, beam energy and the working distance. The scattered primary electron beam introduce “directly” a background noise by: firstly, signals generated from sample at large distance away from the focused probe, thus reducing signal to noise ratio of the analyses. Secondly, generating signals from gas adding a constant level of noise to the corresponding useful signals from the specimen.

It is of the utmost importance to be able to estimate the quantity of electrons scattered out from the electron probe. Although, the process of scattering is considered as a discrete process, this means that each electron that undergoes a scattering event between the final aperture and the surface of sample has a defined number of collisions. The statistical distribution of the electron scattered in the gas is generally governed by the Poisson distribution probability. Therefore, the results of scattering based on the average number of collision of all electrons (m) allow three different scattering regimes to be identified ([Danilatos, 1988](#)): (1) the single scattering regime ($m < 0.355$): in this case, the average number of collision is less than 5% which represent the minimal scattering regime; (2) the oligo-scattering regime ($0.355 < m < 3$): present the partial scattering regime where the average number of collision is between 5% and 95%. The most of environmental scanning electron microscope operate at this regime and the scattering effects on the primary beam become significant; (3) the plural scattering regime ($m > 3$): more than 95% of electrons are scattered out from the primary beam for the complete scattering. Hence, the plural scattering regime limits the capability of the microscope for useful X-ray microanalysis and imaging.

As mentioned above, the Poisson distribution may serve as an excellent mathematical model to illustrate the new electron distribution resulting from the collisions of electrons with gas in the VP-SEM. It is well know that the probability distribution $P(X)$ that the electron scattered x times is given by this equation ([Danilatos, 1990c](#)):

$$P(X) = \frac{m^x e^{-m}}{x!} \quad (1)$$

With

$$m = \sigma_T \cdot n \cdot D \quad (2)$$

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

Here m is the average number of scattering event per electron, where σ_T is the total scattering cross section, n is the concentration of gas particles, and D is the distance travelled by the electron between PLA (pressure limiting aperture) and the specimen surface.

The primary electron beam usually spreads over the size of the electron probe diameter given a “beam skirting” process characterized by a skirt radius ([Danilatos, 1988](#)):

$$r_S = \frac{364 \cdot Z}{E} \cdot \left(\frac{P}{T}\right)^{1/2} L^{3/2} \quad (3)$$

In addition, the accelerating voltage is directly involved in the R_S . When the accelerating voltage increases, the “skirt” will decrease. Thus, the fraction of scattered electrons will also decrease.

Several measurements artifacts appear for both microanalysis and imaging when the atmosphere gas is already in analysis chamber. In fact, there is a loss of resolution, decrease of the signal to noise ratio, interactions between emitted X-ray signals and gas, contribution of gas to the spectrum...then the qualitative and ideally quantitative information are disturbed and the results from the analyses will be difficult to interpret.

A number of thoughtful papers have been published studying the complication imposed by the beam skirting that can greatly alter the results achieved with X-ray-microanalysis in VP-SEM. The phenomenon of electron beam scattering obviously means that there is a significant contribution to the EDS spectrum from: (1) the presence of the environmental gas, (2) the outside the focus of the primary probe. These spurious X-rays signals limite the performance of X-ray microanalysis and prevent the high resolution of the measured Si-EDS spectrum. Considering first the case of contribution from the gas signals on spectrum quality, both characteristic and continuum (bremsstrahlung) X-rays are produced when the primary electron beam (also the backscattered electron beam from the specimen) interact inelastically with gas atoms. The extraneous X-ray peaks due to the environmental can be easily detectable on EDS spectrum and their intensities increase with increasing pressure. On the other hand, a gradual lowering of the peak intensity of the interest material is viewed due to the elastic scattering into the skirt. Indeed, the elastic scattering lead substantially to the reduction of beam current within the focused probe at the interest area on specimen, significantly degrading the lateral spatial resolution of X-ray microanalysis. Secondly, the contributions from the non-focused beam by both elastically or inelastically scattering gives

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

the characteristic and continuum X-ray appropriate to each electron scattered location on the specimen. As a consequence of this, the X-rays produced by the remotely scattered skirt electrons are indistinguishable from those produced by the focused probe which then affects the signal to noise ratio in EDS.

The effect of beam skirting especially on the X-ray microanalysis under helium and water vapor environment is well recognized ([Arnoult et al., 2011](#); [Khouchaf et al., 2011](#); [Khouchaf and Verstraete, 2004](#)). To overcome these limitations and to remove the artifact generated by beam spreading in VP-SEM, two major different ways have been proposed: (a) the beam-stop method ([Bilde-Sorenson and Appel, 1996, 1997](#)) which is based upon comparing two recorded spectra. The first spectrum is acquired using a fine needle of a well-known element that is not present in the sample of interest. The second spectrum is acquired in the same condition as if recorded the first spectrum without using the needle, where this spectrum contains the peaks from the area of interest and from the skirt contribution. The corrected spectrum due to the unscattered beam alone can be obtained when the peaks of needle are stripped from the first spectrum, then that the modified spectrum is subtracted from the second spectrum to eliminate the effect of the skirt. However, there are some inconveniences encountered in this method because of the time consuming, also the micromanipulator to stop the unscattered electron beam needs very precise control and the subtraction is always not perfect ([Gauvin, 1999](#); [Mansfield, 2000](#)); (b) the pressure variation technique which is based upon predicting the true spectrum that would be obtained at “zero-scattering regime”. The exact procedure as described in detail by ([Bilde-Sorenson and Appel, 1996, 1997](#); [Doehne, 1997](#); [Mansfield, 2000](#); [Newbury, 2002](#)), consists to record two spectra at different pressure under identical conditions. The two spectra are subtracted from each other leading to calculate the corrected intensity for zero pressure for a given working distance. Another pressure variation technique was proposed by ([Gauvin, 1999](#)). This method consists to plotting a linear relationship of the measured intensity I as a function of the unscattered beam intensity fraction f_p . The corrected intensity I_p is given when $f_p = 1$. Even the Gauvin method appears more precise than the Doehne method; the potential limitations of the two variable pressure methods are depending on choosing of the appropriate experimental conditions such as pressure, and accelerating voltage ([Le Berre et al., 2007b](#)).

The objective of this paper is to introduce a new method for choosing the optimum experimental parameters needed for X-ray microanalysis and BSE imaging in VP-SEM. This

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

method is based on minimizing the degradation of the resolution by comparing the extent of the skirt in the medium gas with the broadening of the incident electron beam within material. The best resolution at a given pressure and energy will be calculated.

III.1.5) Method :

In this method, two electron beams broadening had been considered: unscattered electron beam broadening in material target and scattered electron beam broadening in the atmosphere gaseous.

III.1.5.1) Unscattered electron beam broadening in material target:

It is a convenient to have a measure of the lateral X-ray emission and the lateral escaping backscattered electrons in the material. This lateral radius is directly related to the resolution of those of principal interest for scanning electron microscope and X-ray microanalysis. Currently, there is a large spread regarding the estimated lateral resolution among the few previous studies ([Barkshire et al., 2000](#); [Lukiyanov et al., 2009](#)). Below, we consider only the maximum surface radius of emitted X-ray intensities (R_X) and the maximum surface radius of emitted backscattered electrons (R_{BSE}) calculated from the Monte Carlo computation (CASINO V2.42 software) ([Hovington et al., 1997](#)). The samples were PMMA, silica and aluminum substrates. The physical properties of materials used for simulation are shown in Table 1. The microscope simulation parameters as the electron beam energy and the electron beam diameter are summarized in Table 2. The number of simulated electrons was 1×10^4 and the simulated electron beam was impinging at normal incidence.

Table 1: Physical properties of materials used for simulation

	PMMA (C ₅ O ₂ H ₈)			Silica (SiO ₂)		Aluminum (Al)
	C	O	H	S	O	Al
Atomic number	6	8	1	14	8	13
Weight fraction	0.599848	0.319614	0.080538	0.467435	0.532565	1
Density (g/cm ³)		1.188		2.648		2.7

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

The selected physical models are chosen as following: 1) Mott by interpolation for total cross section, 2) Casnati for the effective section of ionization, 3) Joy and Luo for stopping power (ionization potential) ([Casnati et al., 1982](#); [Joy and Luo, 1989](#)). The maximum range parameter of electrons was fixed by the option “Simulated”.

Table 2: The microscope simulation parameters used

Energy (keV)	1	5	10	15	20	25	30
Beam radius (nm)	2.6	2.05	1.7	1.46	1.3	1.16	1.05

R_{BSE} was generally extracted from the radial distance curve of BSE calculated from the landing point of the primary beam on the sample. The value at which the radial distance curve will down to the zero on the y -axis was assumed to be the maximum surface radius of generated BSE (Fig. 1). The same method was applied to calculate the R_X from the radial distance curve of X-ray intensities (Fig. 2).

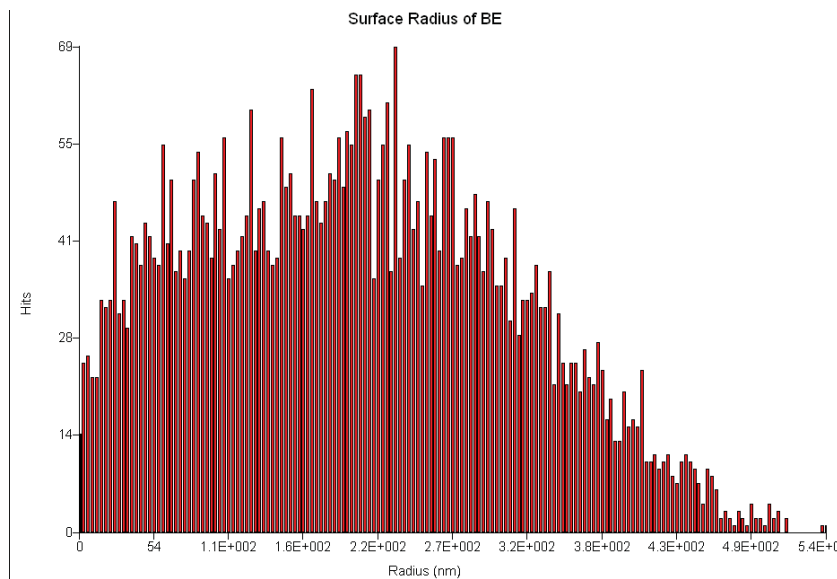


Fig. 1. The maximum surface radius of generated backscattered electrons (R_{BSE}) in PMMA extracted from Monte Carlo simulations “Casino V2.42” in the case of 5 keV beam energy.

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

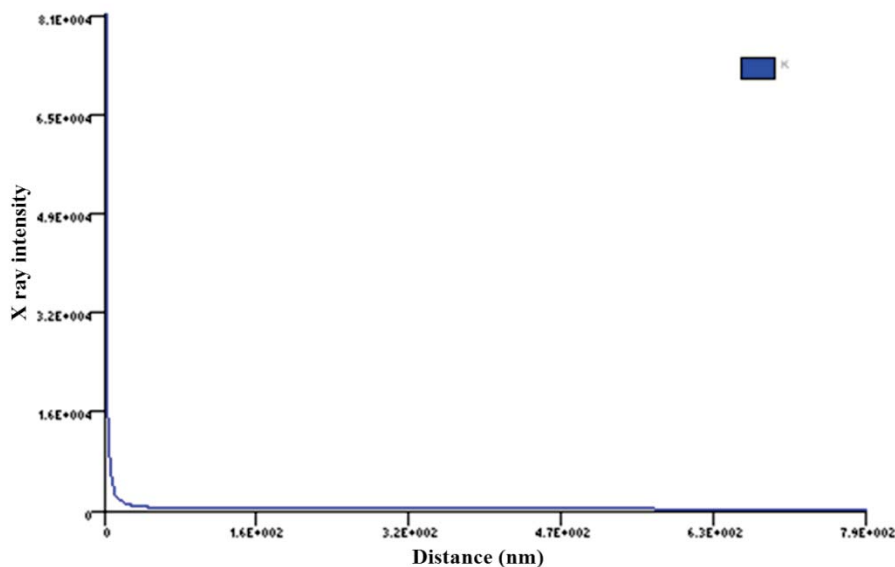


Fig. 2. The maximum surface radius of generated O_K X-ray intensities (R_X) in PMMA extracted from Monte Carlo simulations “Casino V2.42” in the case of 5 keV beam energy.

III.1.5.2) Scattered electron beam broadening in the medium gas:

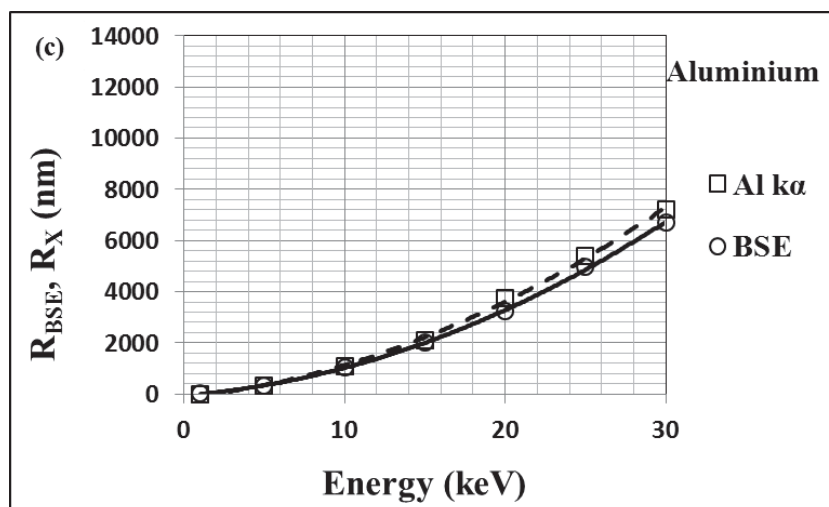
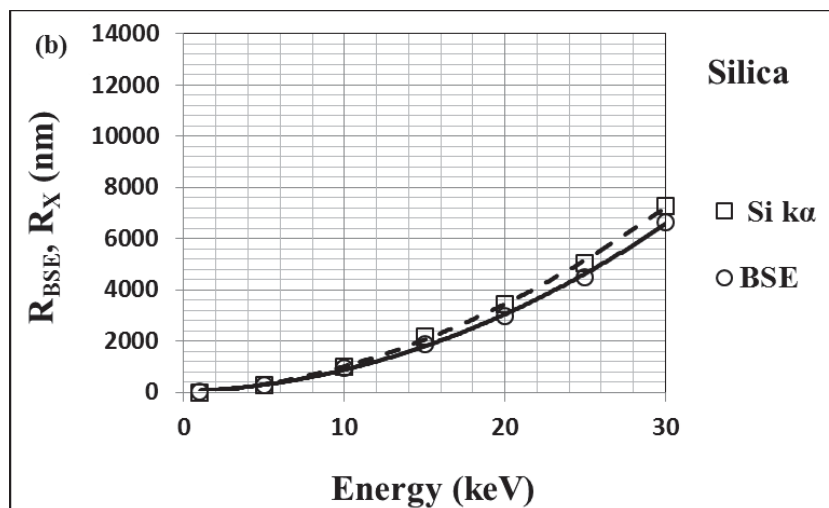
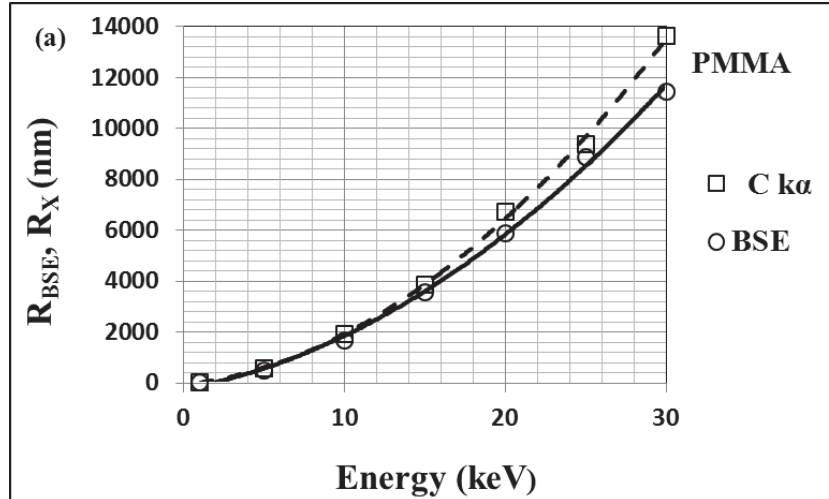
The electron beam skirt radius was calculated at various pressures (0.1 Torr, 0.5 Torr, 1 Torr) with different accelerating voltage from 1 keV to 30 keV using the Eq. (3) described by (Danilatos, 1988). Water vapor and helium usually used in variable pressure SEM were involved in the calculation of the electron skirt radius. To minimize the effects of gas scattering, the working distance was taken equal to 2 mm. The following effective atomic numbers were used for helium and water vapor respectively, $Z_{He} = 2$ and $Z_{H_2O} = 7.42$.

III.1.6) Results and discussion:

The results of R_X and R_{BSE} as functions of the primary electron energy E_0 for three materials, PMMA silica and aluminum are plotted and compared in the Fig. 3. $C_{K\alpha}$, $Si_{K\alpha}$, and $Al_{K\alpha}$ emission lines are used to obtain R_X for PMMA, silica and aluminum respectively. As expected, these results indicate that the R_{BSE} is smaller than the R_X and differ insignificantly with increasing energy. Monte Carlo calculation for PMMA, silica and aluminum reveals that the R_{BSE} increases with decreasing atomic number (Z) and density (ρ) at a fixed energy. Especially, in the case of PMMA material where the R_{BSE} smoothly increase with a decrease in Z and ρ , leading to the monotonic dependencies of $R_{BSE}(Z, \rho)$. The R_X is also a function of the atomic number and density, but more in the critical ionization energy for characteristic X-

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

rays of the element itself. This threshold energy cannot affect the monotonic dependencies of R_X (Z , ρ); because of the low critical energy ionization for chosen elements (C: $E_c = 0.266$ keV; Si: $E_c = 1.739$ keV; Al: $E_c = 1.485$ keV).



CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

Fig. 3. The R_{BSE} and R_X in PMMA, Silica and Aluminum “Casino V2.42”

III.1.6.1) Lateral resolution in the BSE mode:

The lateral resolution of the backscattered electron mode at high vacuum is basically limited by the generation volume size of BSE within material. At low vacuum, the scattering of the incident electron beam “skirt” because of the presence of the imaging gas can affect more this lateral resolution. To limit the degradation of BSE resolution, we perform a comparative analysis between the lateral BSE distributions obtained at high vacuum mode against the electron beam radius. The main purpose is to obtain the optimum experimental parameters needed for the BSE imaging in VP-SEM.

In order to compare the effect of the electron beam skirt (characterized by its radius R_S) and the lateral backscattered electron distribution (characterized by its radius R_{BSE}), we have plotted the skirt radius R_S and the BSE radius R_{BSE} vs. the energy in Fig. 4. To get more comparable results, the R_S is calculated for the two imaging gases (water vapor and helium). In all cases, the results showed the existence of two distinct regions. The first region where R_S superior to R_{BSE} ; the electron beam skirt can spread over a wider area along the radial direction than the escaping BSE area, then, the curve of R_S radius is above the curve of R_{BSE} radius. The second region where R_S inferior to R_{BSE} ; the sampling volume is larger than the landing electron beam skirt, then the curve of R_S radius is below the curve of R_{BSE} radius. These two regions are separated by an intersection point where $R_S = R_{BSE}$. Hence, the comparison between these two curves let us talk about three observed cases (see Fig. 5). (A) $R_S > R_{BSE}$: the electron beam skirt affects the resolution more than the unscattered electron beam, because the generation volume of BSE within target caused by the scattered electron beam “skirt” exceeds the generation volume of BSE caused by the unscattered electron beam. (B) $R_S < R_{BSE}$: In this case, the BSE resolution is affected only by the unscattered electron beam. (C) $R_S = R_{BSE} = R_{BSE}(P, E)$: the unscattered electron beam and the electron beam skirt have the same effect in the BSE resolution. Based on our model described above, the $R_{BSE}(P, E)$ is considered as the less lateral BSE distribution can be obtained in the VP-SEM range of pressure and energy. Consequently, the pressure and energy giving the $R_{BSE}(P, E)$ are considered as the best experimental conditions to limit the degradation of BSE resolution.

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

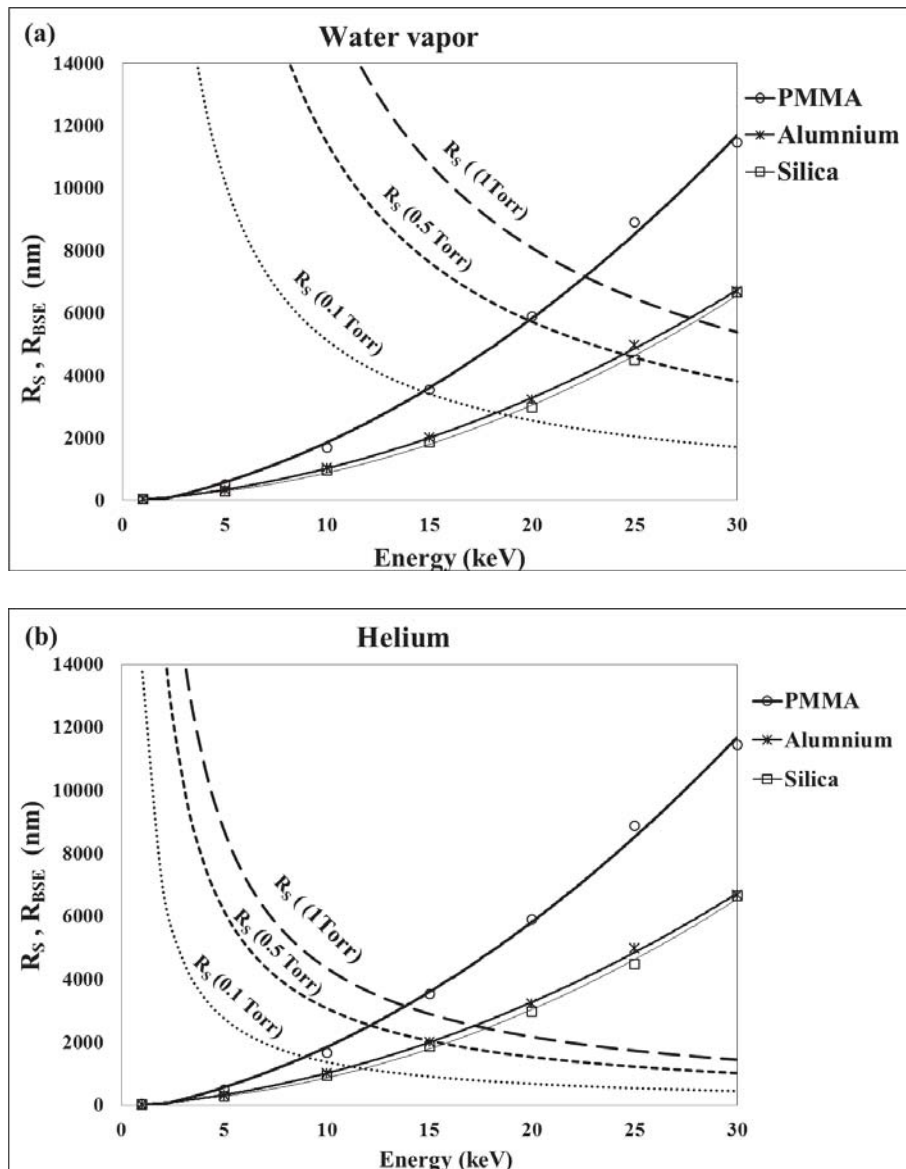


Fig. 4. Electron skirt radius (R_S) compared with BSE lateral radius (R_{BSE}) of PMMA, Silica, and Aluminium in function of energy and pressure: a) Water vapor, b) Helium.

The values of $R_{BSE}(P, E)$ may be deduced from Fig. 4 for the three materials used with water vapor and with helium gas. At these intersection points $R_{BSE}(P, E)$, the dependence between the pressure and the incident electron beam energy is observed. The resolution $R_{BSE}(P, E)$ is improved jointly by decreasing pressure and its related energy. In the same material, the improved resolution can be obtained at the lower pressure with the lower related accelerating energy. For example of PMMA material using water vapor, when the pressure is decreased with its related energy, the best lateral resolution of BSE “ $R_{BSE}(P, E)$ ” will be improved. In addition, the $R_{BSE}(P, E)$ of BSE mode obtained using helium gas is smaller than the $R_{BSE}(P, E)$ of BSE mode using water vapor. As shown in Fig. 4, for a fixed gas pressure and gas type,

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

the best lateral distribution achieved with energy also depends on the material being irradiated. It is evident that the best lateral resolution of the PMMA drops much faster than that of silica and aluminum, corresponding to a smaller $R_{BSE}(P, E)$ value.

Generally, the lower pressure and the higher the electron beam energy E_0 , the smaller electron beam scattering in the gas (smaller R_S). On the other hand, high electron beam energy E_0 leads to increase the volume of electron beam broadening in target which increases also the size of BSE generation (greater R_{BSE}). Further, the use in some cases of high energy electron beam may induce other several problems as charging effect and material degradation. Although, PMMA and Silica can be charged more strongly during irradiation, but the negative charge will be balanced at most pressure. However, to choose the experimental parameters that can validate the experimental conditions of $R_{BSE}(P, E)$ is likely to be severely compromised.

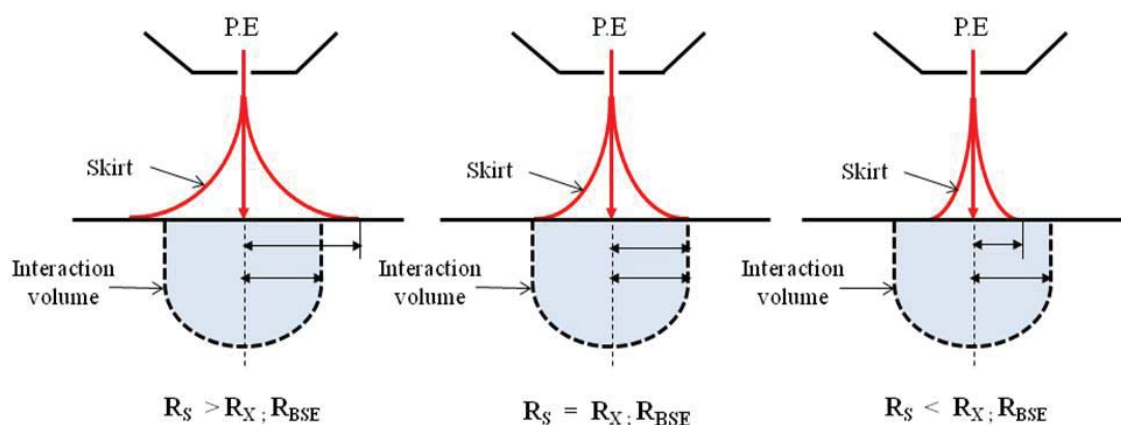


Fig. 5. R_S Vs. R_X and R_{BSE} .

The helium gas is also recommended to reduce the skirt radius and consequently working at low accelerating voltage to eliminate the effect of charging. Improving the signal to noise ratio (contrast) for the backscattered electron signal needs the reduction of beam skirting and the best way is to use the experimental conditions to obtain $R_{BSE}(P, E)$. In biological material, a certain amount of water (water vapor gas) in specimen is required for obtaining high-quality SEM images. The comparative analysis between the electron beam skirt radius (R_S) and the maximum surface radius of generated BSE (R_{BSE}) versus the energy and pressure suggests that the experimental parameters respecting the condition of $R_S = R_{BSE}$ should be the best choice for practical use.

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

III.1.6.2) Lateral resolution in the EDS mode:

In the X-ray microanalysis, we will use the same methodological strategy conducted for calculating the best resolution of BSE mode. It is widely believed that both the small size of the electron beam skirt and the small characteristic X-rays generation area; give a good lateral resolution for high beam energy VP-SEM-EDX analysis. In reality, this is not the case when the skirt radius R_S is correlated with the X-ray generation radius R_X . For a fixed pressure, the results presented in Fig. 6 indicate clearly that the lateral resolution of characteristic X-rays will be rather improved with decreasing beam energy until an intersection point between R_X and R_S curves called $R_X(E, P)$. Thus, at lower beam energies (below the beam energy corresponding to the best resolution $R_X(E, P)$ obtained), the lateral resolution will be degraded drastically by the fast spreading of the electron beam skirt. The $R_X(E, P)$ is a compromised solution for improved X-ray microanalysis lateral resolution, in favor of both the electron beam skirting in gas and the electron beam broadening in material. The values of $R_X(E, P)$ deduced from the curves in Fig. 6 can help to understand the influence of the other experimental parameters such as the pressure and the gas type. It appears that, the pressure is a function of the beam energy, and then the lower pressure is the lower $R_X(E, P)$. It is interesting to note that the $R_X(E, P)$ increases slowly with the increase of pressure in investigated range from 1 to 30 keV. Concerning the type of gas used, helium seems obviously to give lowest $R_X(E, P)$ against the water vapor in the same condition of pressure. Observing the values of the best resolution $R_X(E, P)$ for the three materials used, we can see that the PMMA has always the higher $R_X(E, P)$ compared to those obtained from silica and aluminum. This is because of the lowest characteristic parameters (Z, A, ρ) of the polymer material, where the electron beam can be largely expanded inside.

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

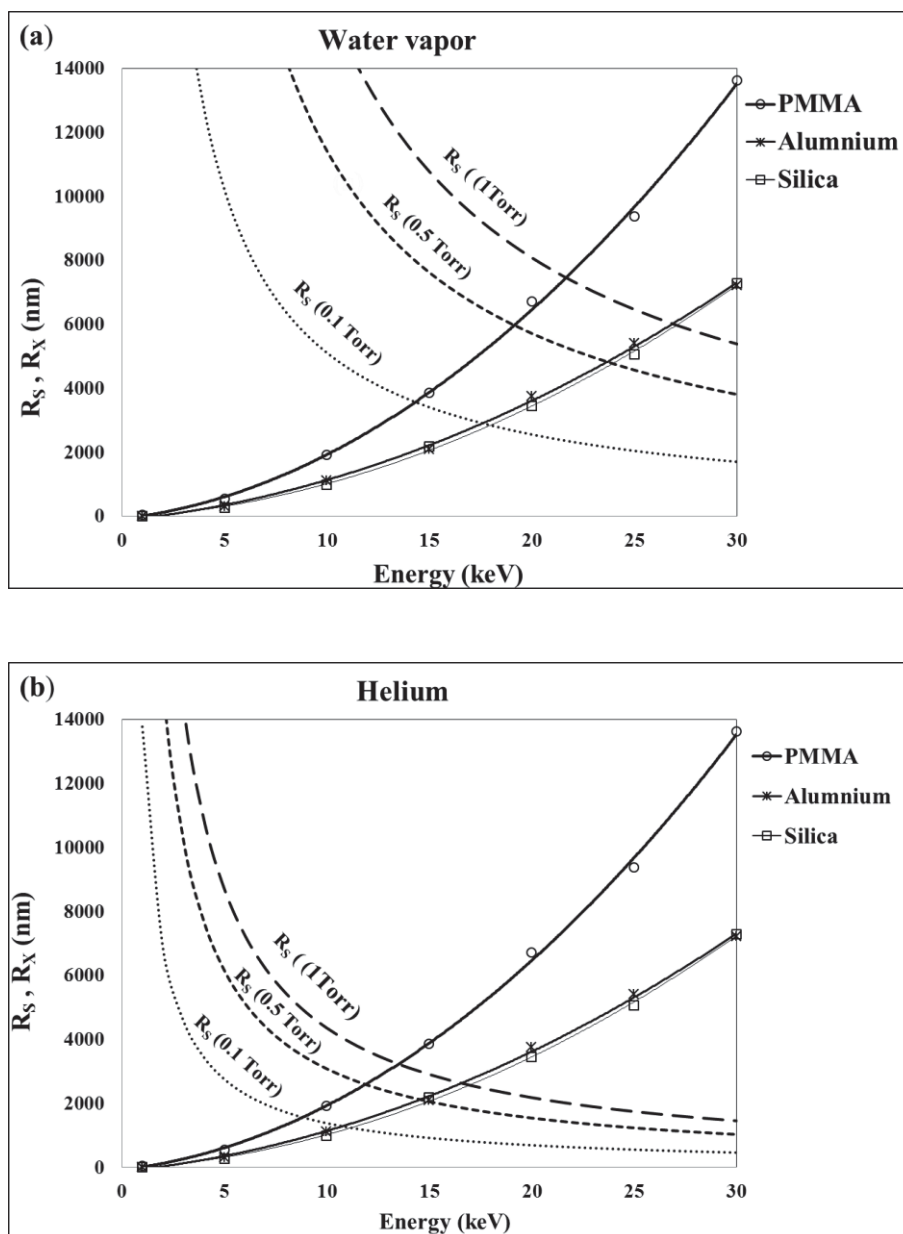


Fig. 6. Electron skirt radius (R_S) compared with X-ray lateral radius (R_X) of PMMA, Silica, and Aluminium in function of energy and pressure: a) water vapor, b) Helium.

In the X-ray microanalysis, the effect of the skirt on the resolution is very prejudicial. The loss of spatial lateral resolution comes not only from the broadening of electron beam as BSE mode; but also from the X-ray contribution of imaging gas itself. Several correction methods were proposed to solve this problem. Strictly, these methods do not provide a direct solution and they attempt to improve the spatial resolution via separating the skirt component from that of the electron beam incident. The $R_X(E, P)$ calculated from this model give directly the optimum experimental conditions. The problem imposed here is the contribution of the

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

atmospheric gas in the spectrum. To overcome the constraint imposed by the gas environment, helium gas does not present the X-ray contribution and this effect is excluded.

Performing X-ray microanalysis in the VP-SEM needs to be extremely careful when measuring X-ray spectra from insulating specimens, especially if high spectrum resolution is needed. To carry out X-ray microanalysis at optimum experimental conditions for obtaining the best resolution, the beam energy range which is suitable for excitation of the interest element should be determined, and then the corresponding pressure for $R_X(E, P)$ will be easily found as showed in Fig. 6.

III.1.7) Conclusion :

This study has confirmed that the correlation between the lateral radius of generated BSE (R_{BSE}) and the lateral radius of generated X-ray intensities (R_X) with the electron beam skirt radius (R_S) becomes of paramount importance to do analysis under optimum instrumental operating conditions in variable pressure SEM. Moreover, the reduction of the effects which limit the resolution can be expected. The existence of the best lateral resolution condition is evidenced depending on the pressure and the energy for each material. This lateral resolution corresponds to the $R_S = R_{BSE}$ for imaging and $R_S = R_X$ for microanalysis. At the same conditions it is shown that the helium gas gives the best results in comparison with water vapor.

III.1.8) Acknowledgement:

The authors thank the FNR of Luxembourg for financial support.

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

III.1.9) References:

Arnoult, C., Di Martino, J., Khouchaf, L., Toniazzo, V., Ruch, D., 2011. Pressure and scattering regime influence on the EDS profile resolution at a composite interface in environmental SEM. *Micron* 42, 877-883.

Barkshire, I., Karduck, P., Rehbach, W.P., Richter, S., 2000. High-spatial-resolution low-energy electron beam X-ray microanalysis. *Mikrochimica Acta* 132, 113-128.

Bilde-Sorenson, J., Appel, C.C., 1996. Energy-Dispersive X-ray Spectrometry in the Environmental Scanning Electron Microscope. abstracts of 48th meeting of the Scandinavian Society for Electron Microscopy A. B. Maunsbach, ed., SVF, Aarhus, Denmark.

Bilde-Sorenson, J., Appel, C.C., 1997. X-ray Spectrometry in ESEM and LVSEM: Corrections for Beam Skirt Effects. abstracts of 49th meeting of the Scandinavian Society for Electron Microscopy and Microanalysis A. R. Tholen, ed., Svenska Tryck I, Goteborg, Sweden.

Casnati, E., Tartari, A., Baraldi, C., 1982. An empirical approach to K-shell ionisation cross section by electrons. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* 15, 155.

Danilatos, G.D., 1988. Foundations of environmental scanning electron microscopy. Academic Press, New York, NY, ETATS-UNIS.

Danilatos, G.D., 1990c. Theory of the Gaseous Detector Device in the ESEM. *Advances in Electronics and Electron Physics* Academic Press, 1-102.

Doehne, E., 1997. A new correction method for high-resolution energy-dispersive x-ray analyses in the environmental scanning electron microscope. *Scanning* 19, 75-78.

Everhart, T.E., Hoff, P.H., 1971. Determination of Kilovolt Electron Energy Dissipation vs Penetration Distance in Solid Materials. *Journal of Applied Physics* 42, 5837-5846.

Gauvin, R., 1999. Some theoretical considerations on X-ray microanalysis in the environmental or variable pressure scanning electron microscope. *Scanning* 21, 388-393.

Goldstein, J., Yakowitz, H., 1975. *Practical Scanning Electron Microscopy*. Plenum Press, New York.

Gruen, A.E., 1956. Lumineszenz-photometrische Messungen der Energieabsorption im Strahlungsfeld von Elektronenquellen. Eindimensionaler Fall in Luft. *Zeitschrift für Naturforschung* 12a, 89-95.

Hovington, P., Drouin, D., Gauvin, R., 1997. CASINO: A new monte carlo code in C language for electron beam interaction —part I: Description of the program. *Scanning* 19, 1-14.

Joy, D.C., Luo, S., 1989. An empirical stopping power relationship for low-energy electrons. *Scanning* 11, 176-180.

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

Kanaya, K., Okayama, S., 1972. Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets. *Journal of Physics D: Applied Physics* 5, 43.

Khouchaf, L., Mathieu, C., Kadoun, A.-E.-D., 2011. Microanalysis results with low Z gas inside environmental SEM. *Vacuum* 86, 62-65.

Khouchaf, L., Verstraete, J., 2004. Electron scattering by gas in the Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM): Effects on the image quality and on the X-ray microanalysis. *Journal De Physique. IV : JP* 118, 237-243.

Le Berre, J.F., Demopoulos, G.P., Gauvin, R., 2007b. Skirting: A limitation for the performance of X-ray microanalysis in the variable pressure or environmental scanning electron microscope. *Scanning* 29, 114-122.

Lukiyanov, F., Rau, E., Sennov, R., 2009. Depth range of primary electrons, electron beam broadening, and spatial resolution in electron-beam studies. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* 73, 441-449.

Mansfield, J.F., 2000. X-Ray Microanalysis in the Environmental SEM: A Challenge or a Contradiction? *Microchimica Acta* 132, 137-143.

Meredith, P., Donald, A.M., Thiel, B., 1996. Electron-gas interactions in the environmental scanning electron microscopes gaseous detector. *Scanning* 18, 467-473.

Newbury, D.E., 2002. X-ray microanalysis in the variable pressure (environmental) scanning electron microscope. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 107, 567-603.

Norman, C.E., 2001. Beam Injection Assessment of Microstructures in Semiconductors. *Solid State Phenomena* 78-79, 19-28.

Wight, S.A., 2001. Experimental data and model simulations of beam spread in the environmental scanning electron microscope. *Scanning* 23, 320-327.

Wight, S.A., Zeissler, C.J., 2000. Direct measurement of electron beam scattering in the environmental scanning electron microscope using phosphor imaging plates. *Scanning* 22, 167-172.

III.2) A new approach to reach the best resolution of X-ray microanalysis in the variable pressure SEM

III.2.1) Abstract:

A validation of our recent new approach is presented here in order to better interpret the EDS analysis results in low vacuum SEM. This approach is based on correlation between two concepts: the electron beam skirt radius in the gas characterized by R_S and the X-ray emission volume radius in the material characterized by R_X . If $R_S \leq R_X$; then the skirt impact on the analysis is null and the best possible X-ray lateral resolution within the limitations imposed by gas scattering is obtained. In order to follow the relationship between R_S and R_X , two aluminum foils with different thickness (2 μm and 20 μm) embedded separately in epoxy resin were used. The results showed the existence of the optimal experimental conditions depending on the pressure and the energy that verify the condition of $R_S \leq R_X$. The experimental and simulated results show the great consistency of this approach.

III.2.2) Keywords

VP-ESEM; Lateral spatial resolution; X-ray microanalysis; Skirt

III.2.3) Introduction:

The penetration of the primary electrons in the material is accompanied by a spreading of the electrons with a gradual loss of electrons energy under a Conventional Scanning Electron Microscope (CSEM). This is a direct consequence of elastic and inelastic collisions between electrons and solid atoms/molecules. The size of the envelope containing these interactions is commonly known as “the interaction volume” which is more elongated when the atomic number of material is lower ([Goldstein, 2003b](#)). During electron–material interaction, signals such as characteristic X-ray can emerge from this interaction volume. In fact, the practical lateral resolution of the X-ray microanalysis is determined by the X-ray emission volume due to the broadening of electrons within material. In high vacuum SEM, the spatial resolution is related to the smallest X-ray emission volume. Currently, several semi-empirical equations

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

are proposed to calculate the electron penetration depth ([Everhart and Hoff, 1971](#); [Gruen, 1957](#); [Kanaya and Okayama, 1972](#); [Toth and Phillips, 2000](#)). On the other hand, a few studies were dedicated to calculate the lateral electron broadening ([Lukiyanov et al., 2009](#)). The Monte Carlo simulation is considered as the easy way for estimating the lateral resolution in the case of X-ray microanalysis ([Joy, 1995](#); [Norman, 2001](#)).

In variable pressure scanning electron microscope (VP-SEM), the collision of some electrons with atoms/molecules of gas is unavoidable, when the primary electron beam exits the final pressure limiting aperture cone “PLA” and enters in the specimen chamber. The main result of this collision is the scattering of electrons. However, the neutral gas itself can undergo some modifications due mainly to the ionization phenomena. In this case, the production of signals such as secondary electrons, backscattered electrons and X-rays, is not negligible. The presence of a gaseous environment in the VP-SEM modifies the primary electron beam profile, then generally the electron beam can be divided into two fractions: (1) Un-scattered beam, which retains the same distribution profile and also the same diameter as the original electron probe. (2) Scattered beam distributed around the primary electron beam to forms what is known as a “beam skirting”, usually spreads over the size of the electron probe diameter ([Danilatos, 1988](#); [Khouchaf, 2012a](#); [Wight, 2001](#); [Wight and Zeissler, 2000](#)). It is of a paramount importance to know the magnitude and the extent of the electron beam skirt and how closely the scattered fraction can affect the X-ray microanalysis spatial resolution in the VP-SEM. Several measurements artifacts appear for the microanalysis when the atmosphere gas is already inside the analysis chamber. In fact there is a loss of resolution, decrease of the signal-to-spurious intensity ratio, interactions between emitted X-ray signals and gas, contribution of gas to the spectrum, etc. then the qualitative and ideally quantitative information are disturbed and the results from the analyses will be difficult to interpret.

It is of utmost importance to be able to estimate the quantity of electrons scattered out from the electron probe. The process of scattering is considered as a discrete process, this means that each electron that undergoes a scattering event between the final aperture cone and the surface of sample has a defined number of collisions. The statistical distribution of the electrons scattered in the gas is generally described by the Poisson distribution probability. Therefore, the results of scattering based on the average number of collision per electron (m) allow three different scattering regimes to be identified ([Danilatos, 1988](#)): (1) The single scattering regime ($m < 0.355$): in this case, 95% of primary electrons suffer only one or zero

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

collision event which represent the minimal scattering regime. (2) The oligo-scattering regime ($0.355 < m < 3$): present the partial scattering regime where 5–95% of primary electrons pass without scattering. Most of environmental scanning electron microscopes operate at this regime where the scattering effects on the primary beam become significant. (3) The plural scattering regime ($m > 3$): more than 95% of electrons are scattered out “at least once” from the primary beam for the complete scattering. Hence, the plural scattering regime limits the capability of the microscope for useful X-ray microanalysis.

As mentioned above, the Poisson distribution may serve as an excellent mathematical model to illustrate the new electron distribution resulting from the collisions of electrons with gas in the VP-SEM. It is well known that the probability distribution $P(X)$ that the electron scattered x times is given by the following equation ([Danilatos, 1990c](#)):

$$P(X) = \frac{m^x e^{-m}}{x!} \quad (1)$$

With

$$m = \sigma_T \cdot n \cdot D \quad (2)$$

Here m is the average number of scattering events per electron, where σ_T is the total scattering cross section, n is the concentration of gas particles, and D is the distance traveled by the electron between PLA and the specimen surface.

The skirt radius of the primary electron beam is given as bellow:

$$r_S = \frac{364 \cdot Z}{E} \cdot \left(\frac{P}{T}\right)^{1/2} L^{3/2} \quad (3)$$

R_S is the skirt radius (m); Z is the atomic number of the gas; E is the beam energy (eV); P is the pressure (Pa); T is the temperature (K) and L is the beam bath length (m).

According to Eq. (3), the accelerating voltage is directly involved in the R_S . When the accelerating voltage increases, the “skirt” will decrease. Thus, the fraction of scattered electrons will also decrease.

A number of thoughtful papers have been published studying the complication imposed by the beam skirting that can greatly alter the results achieved with X-ray-microanalysis in VP-

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

SEM (Danilatos, 1994a; Gilpin and Sigeo, 1995; Khouchaf and Boinski, 2007; Khouchaf and Verstraete, 2002; Mansfield, 2000; Mathieu, 1998; Newbury, 2002). The phenomenon of electron beam scattering obviously means that there is a significant contribution to the EDS spectrum from: (1) the presence of the environmental gas, (2) the non-focused primary electron beam. These spurious X-rays signals limited the performance of X-ray microanalysis and prevent the high resolution of the measured EDS spectrum. Considering first the case of contribution from the gas signals on spectrum quality, both characteristic and continuum (bremsstrahlung) X-rays are produced when the primary electron beam interacts in-elastically with gas atoms. The extraneous X-ray peaks due to the environment can be easily detectable on EDS spectrum and their intensities increase with increasing pressure. On the other hand, a gradual lowering of the peak intensity of the interest material is viewed due to the elastic scattering into the skirt. Indeed, the elastic scattering lead substantially to the reduction of beam current within the focused probe at the interest area on specimen, with significant degradation on the X-ray microanalysis spatial resolution. Secondly, the additional contributions of the non-focused beam lead also to affect the EDS spectrum quality. As a consequence of this, the X-rays produced by the remotely scattered skirt electrons are indistinguishable from those produced by the focused probe which then affects the signal-to-spurious intensity ratio in EDS.

The effect of beam skirting especially on the X-ray microanalysis under helium and water vapor environment is well recognized ([Arnoult et al., 2011](#); [Khouchaf et al., 2011](#); [Khouchaf and Verstraete, 2004](#)). To overcome these limitations and to remove the artifacts generated by beam spreading in the VP-SEM, two major different ways have been proposed:

(a): The beam-stop method ([Bilde-Sorenson and Appel, 1996, 1997](#)) which is based upon comparing two recorded spectra. The first spectrum is acquired using a fine needle of a well-known element that is not present in the sample of interest. The second spectrum is acquired in the same conditions but without the needle, where this spectrum contains the peaks from the area of interest and from the skirt contribution. The corrected spectrum due to the unscattered beam alone can be obtained when the peaks of needle are stripped from the first spectrum, then that the modified spectrum is subtracted from the second spectrum to eliminate the effect of the skirt. However, there are some inconveniences encountered in this method because of the time consuming, also the micromanipulator to stop the unscattered

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

electron beam needs very precise control and the subtraction is not always perfect ([Gauvin, 1999](#); [Mansfield, 2000](#)).

(b): The pressure variation technique which based upon on predicting the true spectrum that would be obtained at “zero-scattering regime”. The exact procedure as described in detail by ([Bilde-Sorenson and Appel, 1996, 1997](#)) Doehne ([Doehne, 1997](#)), Mansfield ([Mansfield, 2000](#)) and Newbury ([Newbury, 2002](#)) consists in recording two spectra at different pressures under identical conditions. The two spectra are subtracted from each other leading to calculate the corrected intensity for zero pressure for a given working distance. Another pressure variation technique was proposed by ([Gauvin, 1999](#)). This method consists in plotting a linear relationship of the measured intensity I as a function of the unscattered fraction f_p of the beam intensity. The corrected intensity I_p is given when $f_p = 1$. Even if the Gauvin method appears more precise than the Doehne method; the potential limitations of the two variable pressure methods are depending on choosing the appropriate experimental conditions such as pressure and accelerating voltage ([Le Berre et al., 2007a](#)).

The objective of the research reported herein is to propose two strategies for dealing with the effect of the electron beam skirt on the X-ray lateral microanalysis resolution. The principle is based on minimizing the degradation of the X-ray resolution by comparing the broadening of the scattered electron beam (skirt) in the medium gas against the lateral extent of X-ray emission volume within material caused by the unscattered electron beam. This is done by considering the lateral X-ray emission volume radius as the limit of the X-ray resolution obtained at high vacuum mode. In other word, the R_S should be equal or inferior to the R_X and then the optimal experimental parameters (energy and pressure) that verify the condition $R_S \leq R_X$ present the best lateral X-ray resolution that can be obtained in variable pressure SEM compared to the conventional SEM.

III.2.4) Experimental and procedure:

The materials used for experiment were two specimens of aluminum foils with different thicknesses 2 and 20 μm embedded separately in epoxy resin (Fig. 1). The aluminum foils were commercial sheets with a purity of 99.1% (Goodfellow Ltd). The epoxy resin was of diglycidyl ether of bisphenol-A type (DGEBA) with a condensation factor n of the highest molecular weight close to zero. The diamine curing agent was diethylenetriamine (DETA)

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

with a molecular weight of 248.3 g/mol. The stoichiometric weight ratio of DETA/DGEBA is 4:25. The X-ray signals generated by the beam were collected by EDAX GENESIS XM 4i energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) in a FEI QUANTA FEG 200 environmental scanning electron microscope (ESEM). The samples were positioned at the optimum working distance for this detector and instrument geometry (2 mm) corresponding to a take-off angle of 35°.

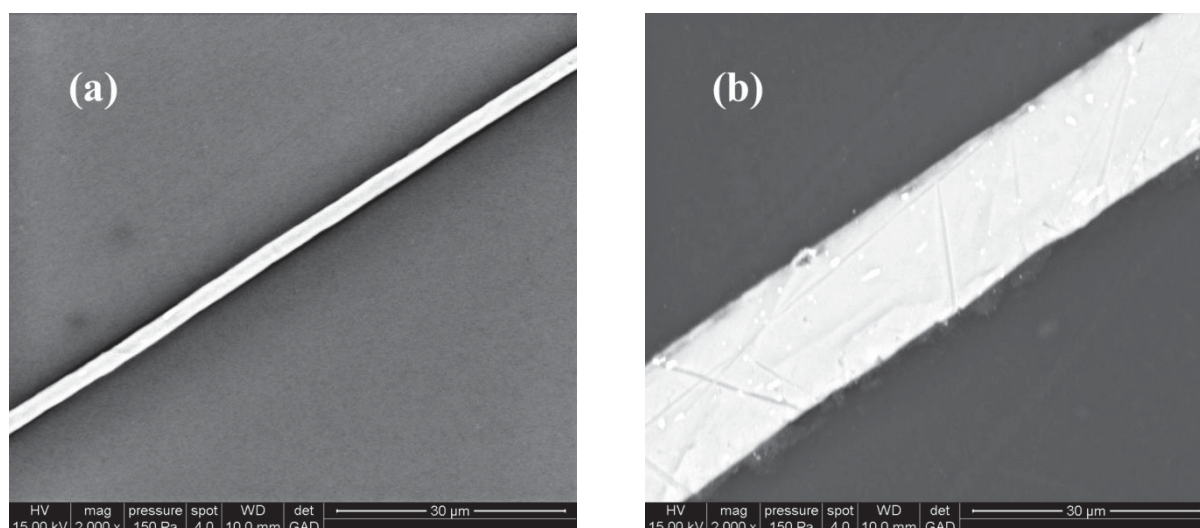


Fig. 1. Aluminum foil embedded in the epoxy resin. (a) Aluminum layer of 2 μm thicknesses. (b) Aluminum layer of 20 μm thicknesses.

The CASINO V2.42 Monte Carlo simulation ([Hovington et al., 1997](#)) was used. The electron beam was focused in the middle of aluminum foil and impinging at normal incidence. Some microscope simulation parameters as the electron beam energy and the electron beam diameter are summarized in Table 1.

Table 1: The microscope simulation parameters used

Energy (keV)	1	5	10	15	20	25	30
Beam radius (nm)	2.6	2.05	1.7	1.46	1.3	1.16	1.05

The selected physical models are chosen as following: (1) Mott by interpolation for total cross section, (2) Casnati for the effective section of ionization ([Casnati et al., 1982](#)), (3) The stopping powers model from ([Joy and Luo, 1989](#)). Finally, the maximum range parameter of electrons was fixed by the option “Simulated”. The X-ray emission volume radius (R_X) was generally extracted from the radial distance curve of the X-rays emitted intensities that are calculated from the landing point of the primary beam on the sample. The value on the y-axis

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

at which the lateral X-ray emission volume contains 99% of X-rays emitted intensities was assumed to be the value of R_X . The number of simulated electrons was equal to 10^4 .

III.2.5) Description of the method:

As mentioned in our recent work ([Zoukel et al., 2013c](#)) in this method, two kinds of electron beam broadening that can limit the lateral X-ray microanalysis resolution in VP-SEM will be considered: the unscattered fraction of electron beam broadening within the material target and the scattered fraction of electron beam broadening in the gaseous atmosphere.

III.2.5.1) The unscattered fraction of electron beam broadening within the material target:

It is convenient to have an estimation of the lateral X-ray generation volume and consequently the lateral X-ray escaping volume (emission volume) in the material. The lateral radius of the X-ray emission volume R_X is directly related to the resolution of those of principal interest for scanning electron microscope and X-ray microanalysis. Currently, there is a large spread regarding the estimated lateral resolution among the few previous studies ([Barkshire et al., 2000](#); [Lukiyanov et al., 2009](#)). Below, we consider only the lateral radius of emitted X-ray intensities (R_X) that contains $\approx 99\%$ of the X-ray emission calculated from the Monte Carlo computation (CASINO V2.42 software).

III.2.5.2) The scattered fraction of electron beam broadening in the gas medium:

The electron beam skirt radius (R_S) was calculated at various pressures with different accelerating voltage using Eq. (3) described by ([Danilatos, 1988](#)). Water vapor usually used in variable pressure SEM was involved in the calculation of the electron skirt radius. The atomic number for H_2O ($Z = 7.42$) was calculated from the formula of effective atomic number for molecules. To minimize the effects of gas scattering, the working distance was taken equal to 2 mm from the end of the PLA cone to the sample surface.

III.2.5.3) Strategy (1): varying energy at a fixed pressure:

Taking into account that the primary electron beam spot size is influenced by changing accelerating voltage and beam current; when the pressure is fixed, the accelerating voltage has an inverted effect on the size of the electron beam skirt compared to the size of the X-ray

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

emission volume. In fact, increasing the beam energy gives a decreased skirt radius (R_S) and an increased emission volume radius (R_X). For a given pressure P_1 , the optimum energy E_1 (or energy range) that confirms the condition $R_{S1} \leq R_{X1}$ will be obtained after the application of the strategy (1) “varying energy at a fixed pressure” (Fig. 2).

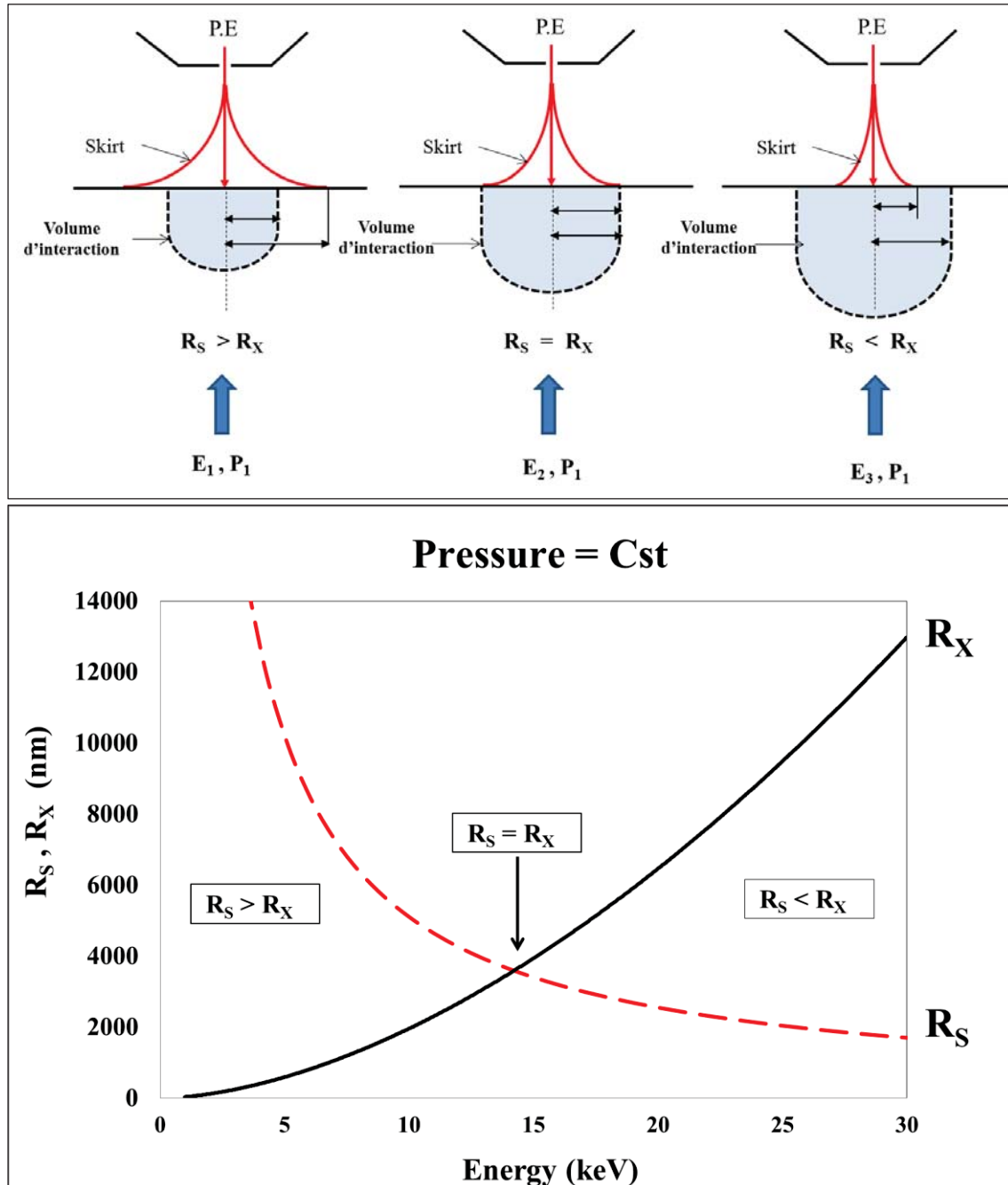


Fig. 2. Simulated curves presenting the strategy (1) “varying energy at a fixed pressure” with the comparison between R_S and R_X . The best X-ray resolution is obtained in the region where $R_S \leq R_X$.

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

III.2.5.4) Strategy (2): varying pressure at a fixed energy:

In this case, the pressure only has an effect on the skirt radius while the X-ray emission volume is kept constant. So, for a given energy E_1 , the application of the strategy (2) “varying pressure at a fixed energy” helps to find the optimum pressure (or pressure range) that confirms the condition $R_S \leq R_X$ (Fig. 3).

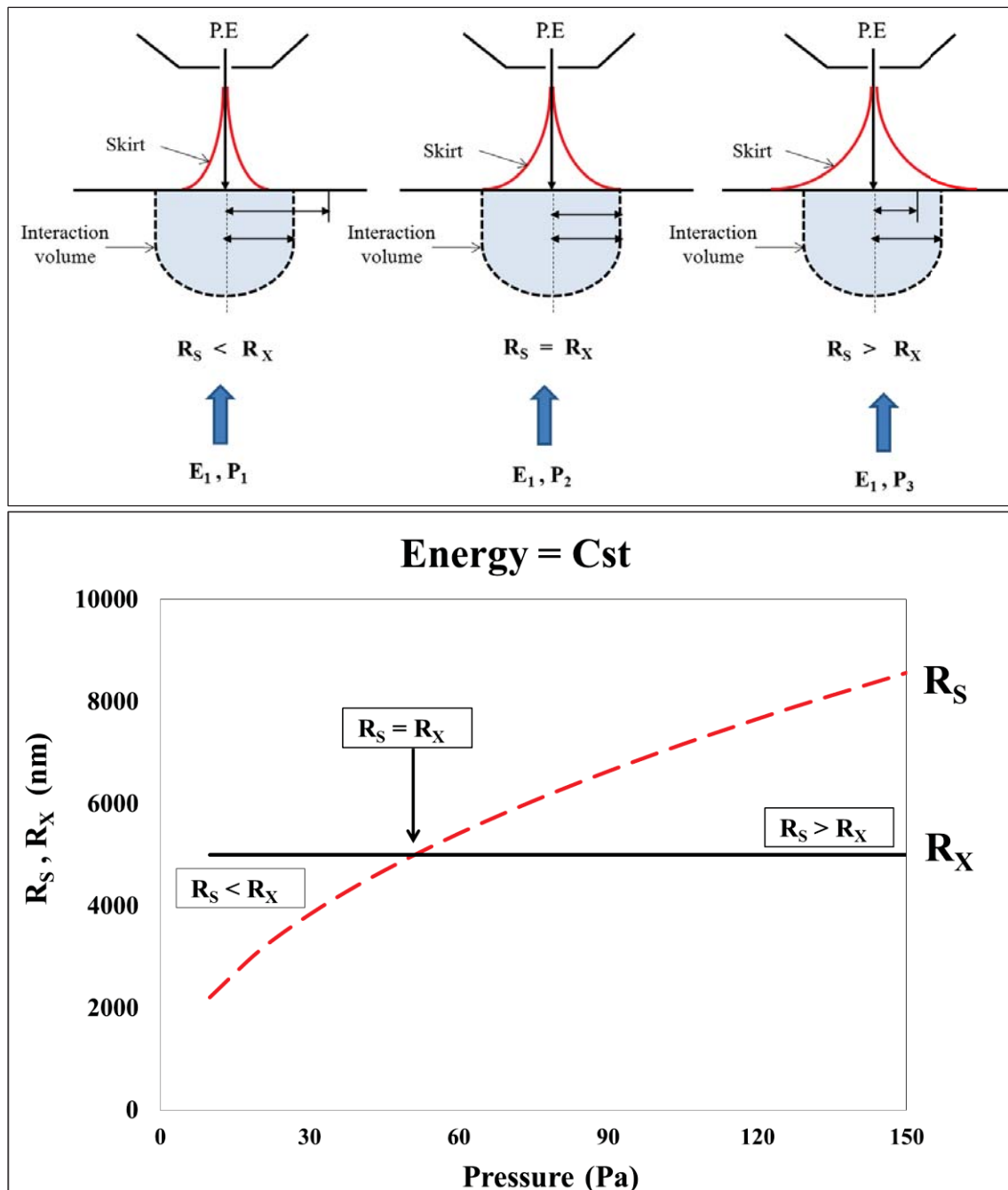


Fig. 3. Simulated curves presenting the strategy (2) “varying pressure at a fixed energy” with the comparison between the R_S and R_X . The best X-ray resolution is obtained in the region where $R_S \leq R_X$.

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

It is useful when testing the two strategies to take into account some conditions and constraints that lead to the good practice of qualitative and quantitative X-ray microanalysis in variable pressure SEM. In fact, the generation of characteristic X-rays depends strongly on the critical excitation energy E_C (C_K : $E_C = 0.266$ keV; Al_K : $E_C = 1.485$ keV). Generally, the minimum energy (E_{Min}) required for producing adequate characteristic peak intensity above the continuum background (bremsstrahlung) is about twice the critical excitation energy ($E_{Min} = 2E_C$). It should also be noted that, in multi-phased samples, at certain energy limit (E_{Max}) the X-ray emission volume of the elemental specie to be measured begins to exceed the size of the analyzed zone and consequently the X-ray spatial resolution will be degraded. Furthermore, it is necessary to achieve the surface charge neutralization to obtain accurate and precise quantitative analysis results ([Thiel and Toth, 2005](#)). For this reason, there is a minimum amount of pressure (P_{Min}) at a given energy to do analysis without charges on the sample surface. The degree of success of the X-ray microanalysis is constrained also by the X-ray spurious generated outside of the volume of interest. This is produced when the electron skirt or the emission volume exceeds the size of the analyzed area. To study the effect of both (emission volume and skirt), we will use two aluminum foils with different thickness embedded separately in epoxy resin:

III.2.5.5) Aluminum foil with 2 μ m of thickness:

Here, the thickness of the aluminum foil presents a constraint for the analysis at high vacuum mode, because at certain energy limit (E_{Max}), the X-ray emission volume exceeds the size of the analyzed zone. However, the condition of $R_X \leq R_{Al}$ (half width of foil thickness) should be respected for obtaining the best possible resolution. In this case, the range of accelerating voltage will be limited into the interval of $[E_{Min}, E_{Max}]$ for doing analysis within the size of analyzed area (aluminum foil).

III.2.5.6) Aluminum foil with 20 μ m of thickness:

The thickness of the aluminum foil does not present a constraint for the analysis at high vacuum mode. Indeed, the X-ray emission volume cannot exceed the size of the analyzed zone. In this case, the condition of $R_X \leq R_{Al}$ is always respected. There will be no limitation concerning the accelerating voltage in the full possible range.

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

To predict the interaction volume and its correspondent lateral X-rays emitted radius, the Monte Carlo software “CASINO V.2.42” was used with using physical parameters described in Section 2. Fig. 4a and b shows the different forms of the interaction volume for the two specimens at the same electron beam energy. The estimation of the lateral X-rays emitted radius of Al_K and C_K under high vacuum mode as function of the energy is presented in Fig. 4c and d respectively. There is a discrepancy found between R_X of Al_K line intensity in the case of 2 μm and 20 μm of aluminum thickness. At low-energy, the two curves overlap, but from ≈ 10 keV, the two curves are separated. On the other hand, only the R_X of C_K line intensity of 2 μm aluminum thickness is viewed, from the energy of 10 keV.

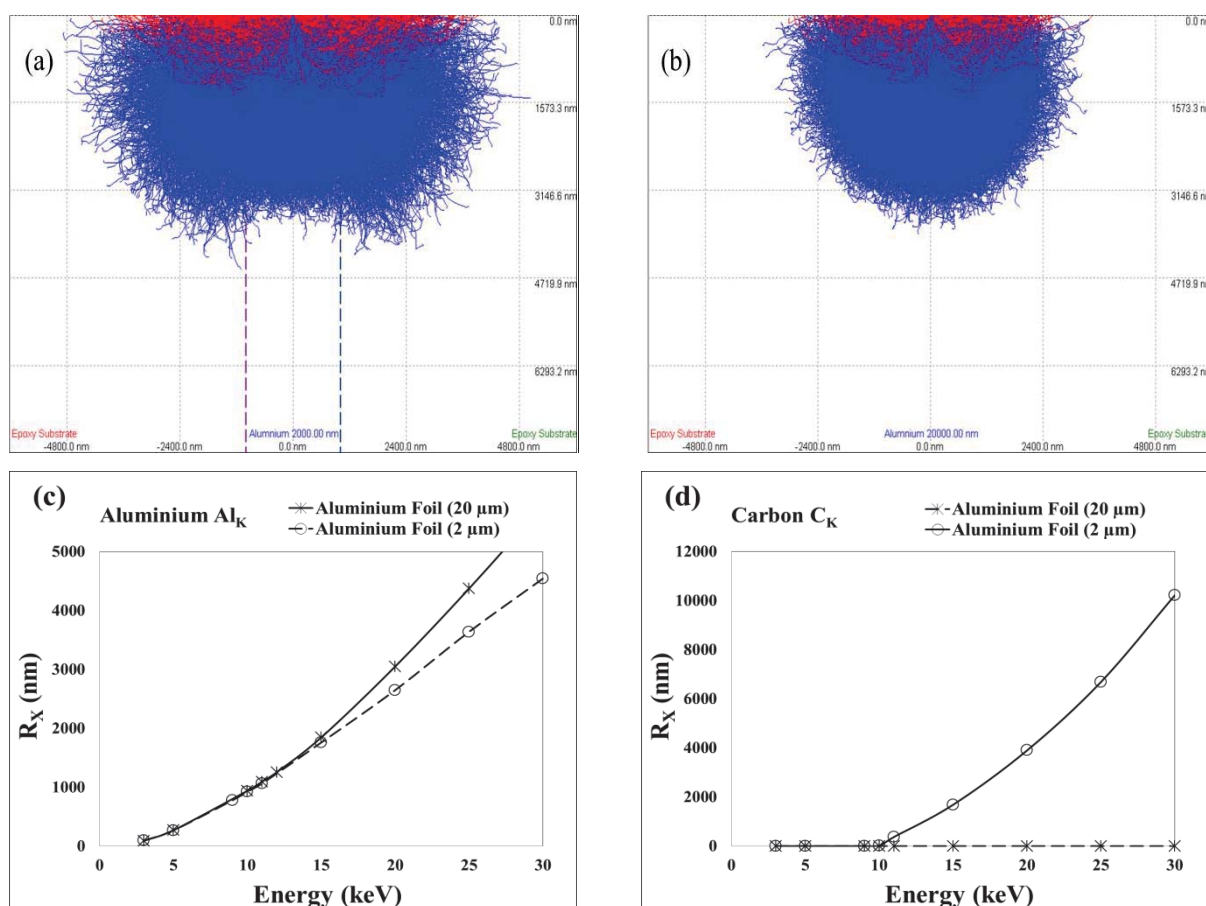


Fig. 4. Interaction volume modeled by “Monte Carlo simulation” for the epoxy resin/aluminum/epoxy resin (at 20 kV in high vacuum): (a) Aluminum foil of 2 μm thicknesses. (b) Aluminum foil of 20 μm thicknesses. The correspondent lateral X-rays emitted radius: (c) R_X of Al_K line intensity. (d) R_X of C_K line intensity.

III.2.6) Results:

III.2.6.1) Epoxy resin/aluminum (2 μm)/epoxy resin:

The experimental and simulated results obtained by applying the strategy (1) are presented in Fig. 5a and b respectively. The evolution of the C_K line intensity as a function of the energy showed in Fig. 5a is recorded when the primary electron is impinged at the center of 2 μm thickness aluminum foil. For all pressures used the behavior of the C_K line intensity is different at low and high voltage. This difference in behavior is separated by an energy point limit ($E \approx 10$ keV). At low voltage the C_K lines intensities decrease rapidly while at high voltage the C_K lines intensities increase slowly. Fig. 5b shows the evolution of the R_S calculated with using Eq. (3) and R_X calculated with the CASINO V.2.42. The emission volume of C_K line begins to appear at about $E \approx 10$ keV and its R_X continues to increase with the energy. The intersection points between the R_S and R_X were 16, 21 and 24 keV for the pressures 12, 66 and 133 Pa respectively. The value of the R_{Al} (1 μm) is constantly inferior to the value of R_S and R_X for all the range of energy and pressure used. The impact of the energy on the C_K line intensity when the pressure is fixed is important only at low voltage (R_S is superior to both R_X and R_{Al}).

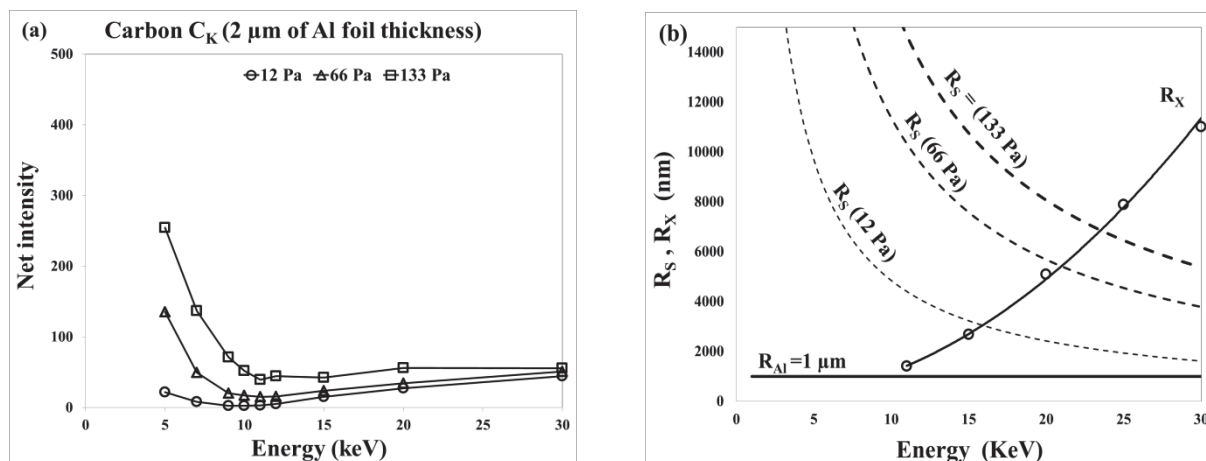
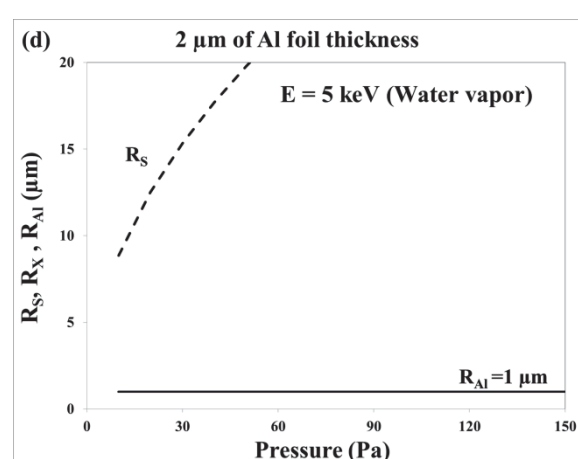
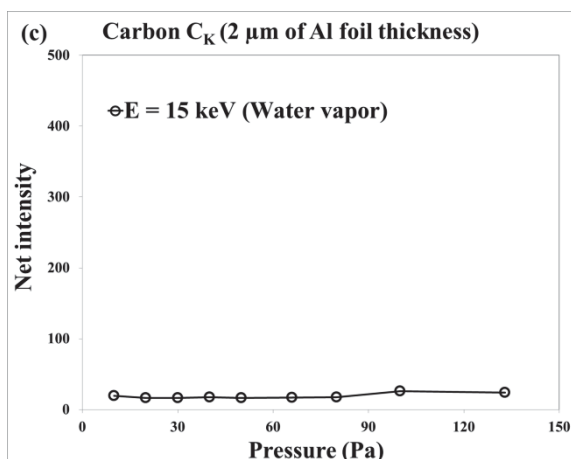
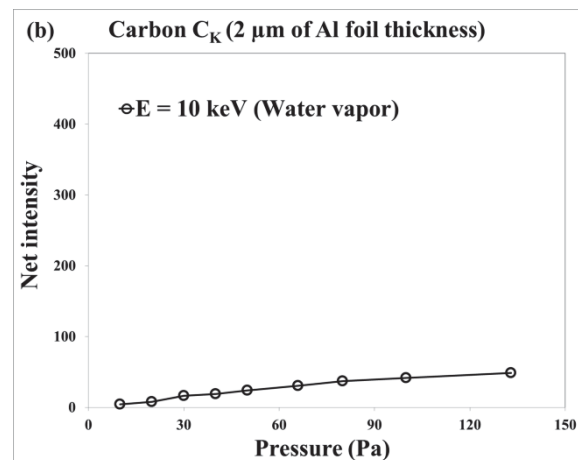
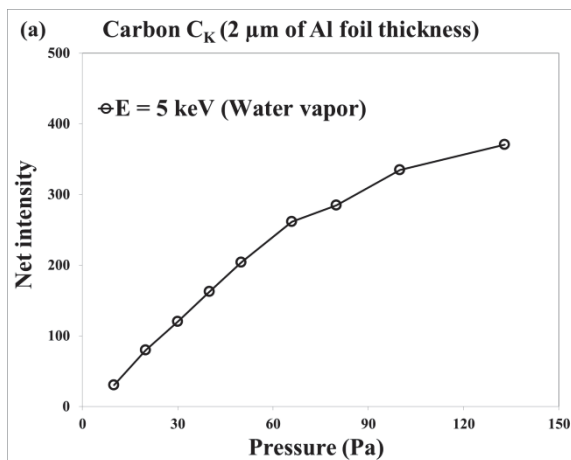


Fig. 5. The application of the strategy (1) when the primary electron beam was impinging at the center of the aluminum foil (2 μm of thickness) embedded in epoxy resin: (a) Experimental results: The variation of the C_K line intensity of the epoxy resin as a function of the energy and the pressure is fixed at 12, 66 and 133 Pa. (b) Simulated results: The variation of the skirt radius (R_S) and the lateral X-rays emitted radius (R_X) of C_K as a function of the energy and the pressure is fixed at 12, 66 and 133 Pa.

It is clear that from the strategy (1), the minimum C_K line intensity even changing energy is given at $E \approx 10$ keV. If the energy is fixed, the pressure (or range of pressure) that gives the

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

minimal C_K line intensity is certainly obtained by applying the strategy (2). Here, we test three different energies with the same specimen used for the strategy (1). At $E = 5$ keV, the emission volume is less than the analyzed zone. At $E = 10$ keV, the R_X has almost the same size of the analyzed zone. Finally, the R_X greatly exceeds the analyzed zone at $E = 15$ keV. Fig. 6 a–c presents the experimental results while Fig. 6 d–f presents the simulated results for the three energies 5, 10 and 15 keV respectively. Comparing the three cases, we can say that the electron beam skirt has a significant effect only at low energy when the R_S is still exceeding the analyzed zone. This effect of the skirt on the C_K line intensity behavior will be reduced by increasing the energy until $E = 10$ keV where the emission volume is still within material. Then, the effect of the R_S is neglected until certain value of pressure (≈ 100 Pa) in the case of $E = 15$ keV. This constant value of the C_K line intensity is obtained certainly because $R_S \leq R_X$ and means that the C_K line intensity behavior is controlled only by the emission volume. The competition between the electron beam and the emission volume predicted by simulation show that even the R_S is reduced by the energy; the R_S is still superior to R_{Al} and R_X for all cases.



CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

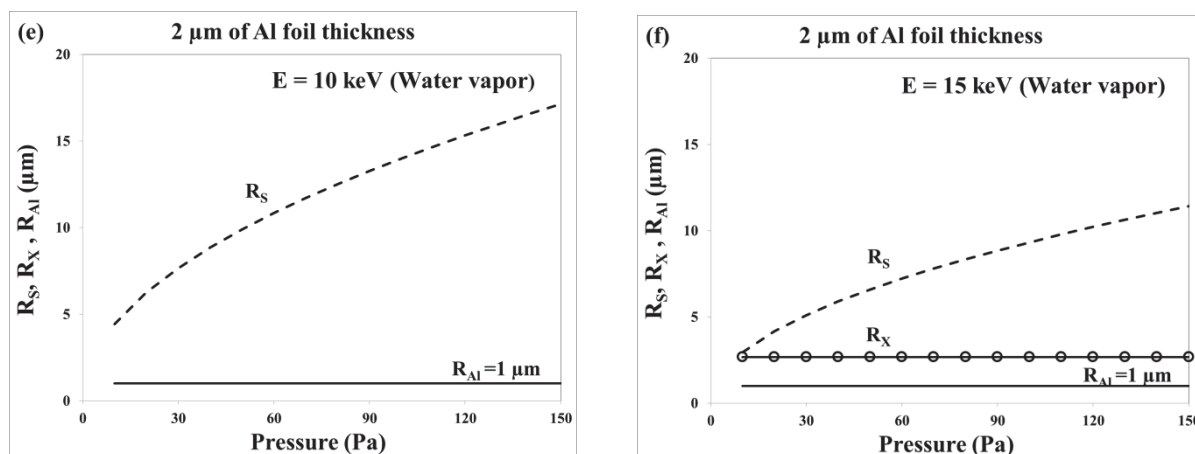


Fig. 6. The application of the strategy (2) when the primary electron beam was impinging at the center of aluminum foil (2 μm of thickness) embedded in epoxy resin. (a–c) *Experimental results*: The variation of the C_K line intensity of the epoxy resin as a function of the pressure, the energy is fixed at 5, 10 and 15 keV. (d–f) *Simulated results*: The variation of the skirt radius (R_S) and the lateral X-rays emitted radius (R_X) of C_K as function of the pressure the energy is fixed at 5, 10 and 15 keV.

III.2.6.2) Epoxy resin/aluminium (20 μm)/epoxy resin:

The same procedure as described above for 2 μm of aluminum foil thickness was applied for 20 μm of aluminum foil thickness. The experimental and the simulated results are shown in Fig. 7a and b respectively. Experimentally, the lowest values of the C_K line intensity as a function of the energy and pressure is obtained by combining the highest energies with lowest pressures. In this case, the application of the strategy (1) is needed to determine at which energy the C_K line intensity values become insignificant. At low voltage, the discrepancy between the values of C_K line intensity for the three pressures (12, 66 and 133 Pa) is more important, but this discrepancy will disappear at high voltage. The C_K line intensity decreases continuously unlike the case of 2 μm aluminum foil thickness. To more clarify the behavior of C_K line intensity, we refer to the simulation results showing only the behavior of the R_S and the R_{Al} . Here, the interaction volume cannot exceed the large size of the aluminum foil thickness (20 μm) in all the range of the energy possible (1–30 keV). Consequently, the carbon element C_K cannot be detected and the emission volume of C_K line intensity will be not viewed. However, the skirt will be only the factor that may influence the results of C_K obtained. This is confirmed by the similarly behavior of R_S and C_K line intensity against energy. In fact, The R_S and C_K line intensity decrease together with increasing accelerating voltage. This can be explained by the fact that when R_S becomes less than the R_{Al} , the C_K line intensity reaches a constant value.

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

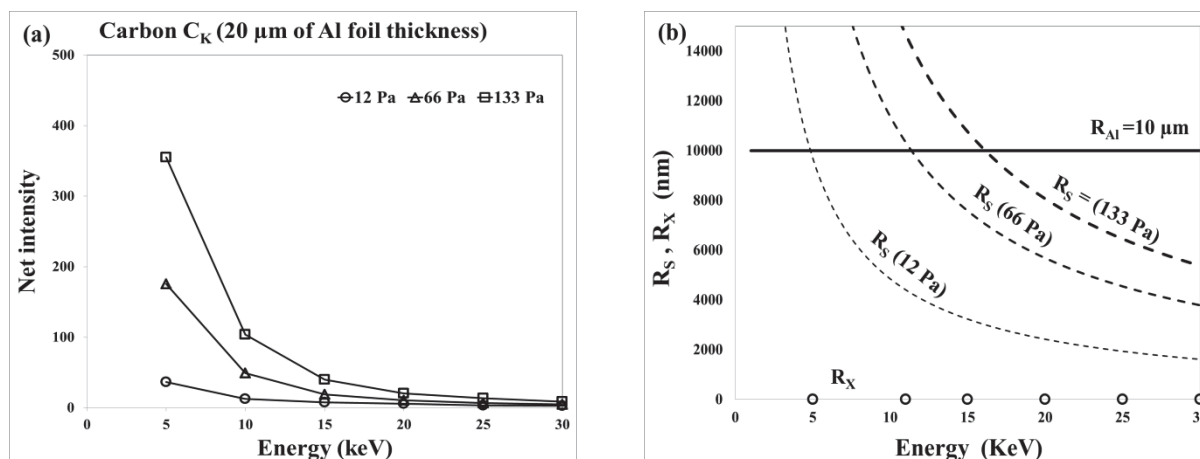


Fig. 7. The application of the strategy (1) when the primary electron beam was impinging at the center of aluminum foil (20 μm of thickness) embedded in epoxy resin. (a) *Experimental results:* The variation of the C_K line intensity of the epoxy resin as a function of the energy (the pressure is fixed at 12, 66 and 133 Pa). (b) *Simulated results:* The variation of the skirt radius (R_S) and the lateral X-rays emitted radius (R_X) of C_K as a function of the energy (the pressure is fixed at 12, 66 and 133 Pa).

It has been shown above that the emission volume of C_K line intensity for a sample of 20 μm does not exist because the interaction volume cannot exceed the size of the analyzed aluminum area. In addition, for each pressure there is a range of energy that allows to the skirt radius to be still within the area analyzed $R_S < R_{Al}$. On the other hand, we should apply the strategy (2) on the same sample for obtaining the range of pressure that allows to the skirt radius to be still within the analyzed area. Fig. 8a–c shows the experimental results by fixing the energy ($E = 5, 10, 30$ keV) and by varying the pressure. These experimental results prove the existence of a range of pressure that keeps the C_K line intensity insignificant. It is interesting to compare the experimental results with the simulated predictions presented in Fig. 8d–f. The intersection points between the R_S and R_{Al} marked the points that separate two regions: (1) $R_S > R_{Al}$ is the region when the scattered electron can strike the epoxy resin and consequently the values of C_K line intensity will be significant. (2) $R_S < R_{Al}$ is the region when the whole electron beam (scattered and unscattered fractions) targets the aluminum foil leading to an insignificant C_K line intensity. The region (1) ($R_S > R_{Al}$) is presented at $E = 5$ keV and the region (2) ($R_S < R_{Al}$) is presented at $E = 30$ keV; while the two opposite regions were presented in the same time at 15 keV.

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

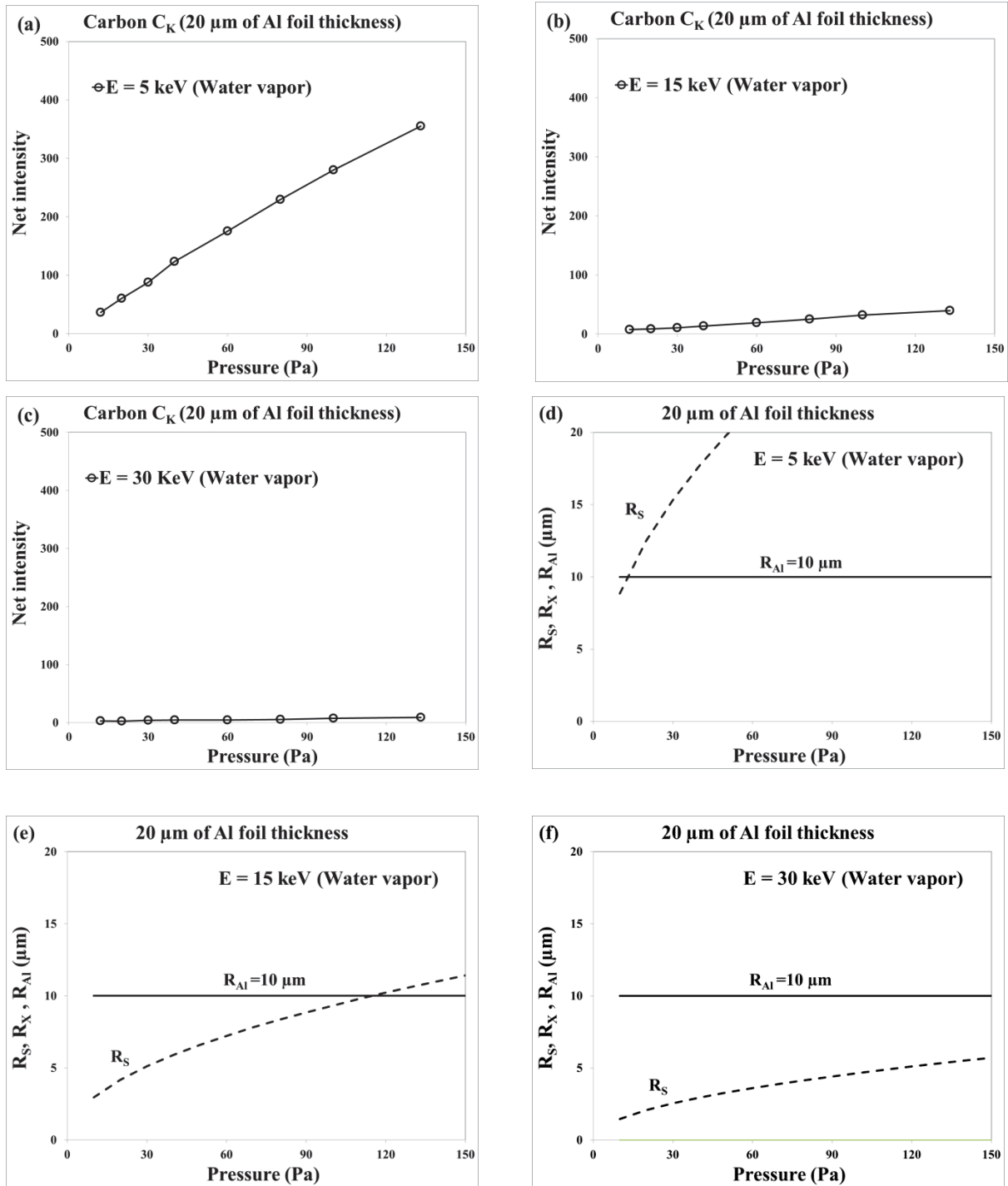


Fig. 8. The application of the strategy (2) when the primary electron beam was impinging at the center of aluminum foil (20 μm of thickness) embedded in epoxy resin. (a–c) Experimental results: The variation of the C_K line intensity of the epoxy resin as a function of the pressure (the energy is fixed at 5, 15, and 30 keV). (d–f) Simulated results: The variation of the skirt radius (R_S) and the lateral X-rays emitted radius (R_X) of C_K as a function of the pressure (the energy is fixed at 5, 15, and 30 keV).

III.2.7) Discussion:

As much as the electron beam is always positioned at the middle of the aluminum foil embedded in epoxy resin, we can consider that the carbon intensity C_K measured during the experimental analysis as a reference for the degradation of the resolution in X-ray microanalysis. Indeed, the increase in the value of the C_K intensity obtained in low vacuum mode can provide an idea on the degree of degradation of the X-ray resolution. The two factors that can influence the X-ray resolution by emitting carbon instead of aluminum were the interaction volume (especially the emission volume) and the electron beam skirt. If any of these factors exceeds the size of the area to be analyzed, the X-ray resolution will be rapidly degraded. The two strategies proposed above “that is easy to implement” allow having the optimal experimental conditions to obtain good results when performing the X-ray microanalysis in the VP-SEM. The purpose of the strategy (1) “varying energy at a fixed pressure” is to find the energy or the energy range at a fixed pressure that leads to improve the X-ray resolution. This is done by respecting the compromised condition that the skirt radius R_S and the emission volume radius cannot exceed the size of the analyzed area. If the R_S and the R_X are already superior to the analyzed zone, the condition of R_S inferior to R_X should be respected. On the other hand, the pressure or the pressure range that can improve the X-ray resolution at a fixed energy respecting the conditions described above is done by applying the strategy (2) “varying pressure at a fixed energy”. Otherwise, the minimum intensity of carbon C_K obtained at a given pressure or at a given energy by the application of one of these two methodologies presents directly the optimal experimental conditions.

The experimental results show clearly the validity of these two strategies. The sample of 2 μm of aluminum foil thickness is considered as a good example where the effect of the interaction volume and the effect of the skirt are overlapping. Fig. 5a describes the behavior of the carbon line intensity as function of the energy at a fixed pressure (strategy 1). The C_K decreases rapidly until some energy (about 10 keV) and then rises again with a slow manner. This can be explained by the simulation results in Fig. 5b when comparing the behavior of the R_S and the R_X versus the R_{Al} . This leads to divide the energy range under three regions: (1) the region (a) where there is no R_X and $R_S > R_{Al}$ (the X-ray resolution is governed only by the skirt). The region (b) where R_X begins to appear at about 10 keV, but $R_S > R_X > R_{Al}$ (the X-ray resolution is governed by the skirt and the emission volume in the same time). The region (c) where R_X exceeds the R_S and $R_X > R_S > R_{Al}$ (the X-ray resolution is governed only by the

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

emission volume). Based on the experimental results and the three regions defined above by simulation, we conclude that the effect of the skirt on the X-ray resolution presented in the region (a) is greater than the effect of the emission volume presented in the region (c). The minimum carbon line intensity is obtained at $E \approx 10$ keV energy which represents the best possible X-ray resolution in the energy range from 1 to 30 keV. This is explained by the fact that, the minimum skirt radius is obtained at $E \approx 10$ keV while keeping the emission volume still inside the analyzed zone. Therefore, increased pressure did not significantly affect the X-ray resolution if this later is governed by the emission volume.

On the same sample, the strategy (2) was applied by varying the pressure at fixed energies: at 10 keV where the best X-ray resolution is obtained, and at 5 keV where the X-ray resolution is degraded by the skirt, then at 15 keV where the X-ray resolution is degraded by the emission volume. The main result is that the carbon line intensity increases with increasing pressure in a quick manner at $E = 5$ keV (Fig. 6a) and in a slow manner at $E = 10$ (Fig. 6b). But at the energy $E = 15$ keV, the carbon line intensity C_K remains almost constant at a pressure range from 10 to 80 Pa and then increase slowly. For the first two cases, the behavior of carbon line intensity follows the behavior of the skirt (Fig. 6d and e) contrary to the third case when the C_K remains constant despite the skirt radius R_S increases continuously with pressure (Fig. 6f). This can be explained by the fact that the skirt radius increase only within the emission volume until the $P = 80$ Pa. The strategy (2) gives us the pressure or range of pressure to get a better X-ray resolution at a fixed energy, such as the minimum pressure in the case of 5 and 10 keV and the range of pressure from 10 to 80 Pa in the case of 15 keV. But the most optimized X-ray resolution for the three cases is given at 10 keV.

The sample of 20 μm of aluminum foil thickness is a good example to show the skirt effect on the degradation of the X-ray resolution, knowing that there will be no emission of carbon line intensity caused by the interaction volume. By applying the strategy (1) on this sample, we can see that the carbon line intensity decrease with energy (Fig. 7a) following the behavior of the skirt as a function of the energy (Fig. 7b). Obtaining the energy or the energy range is possible when the C_K is minimal and not significant. This energy range will be reduced with increasing pressure. The determination of the pressure or pressure range for the same sample by applying the strategy (2) is also not complicated (Fig. 8a–c). The three examples 5, 15 and 30 keV show the different behavior of the carbon line intensity according to the pressure at fixed energies. At 30 keV, the carbon line intensity is not significant

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

compared to that of 5 keV, since the skirt radius at 30 keV is still within the analyzed area contrary in the case of $E = 5$ keV where the skirt is more than the analyzed area (Fig. 8d and f). At 15 keV the skirt radius will not exceed the 20 μm of aluminum foil thickness only around a pressure of 100 Pa (Fig. 8e). That is clear on the behavior of carbon line intensity against pressure. From this gap of pressure, the C_K will be significant.

The validity of these two strategies to maintain a good X-ray resolution in EDS is already proven by the existence of a pressure (range of pressure) at a fixed energy or the existence of energy (range of energy) at a fixed pressure. However, the experimental values of the pressure range interval or the energy range interval with a good precision depend strongly on the accuracy of the measured carbon line intensity values. Indeed, knowing the relative error of the measured carbon line intensity values obtained in X-ray microanalysis allow us to determine the interval of the optimal experimental conditions with precision. The simulation is also an important parameter to predict the interval of the optimal experimental conditions as well as the phenomenon is more complex. Because the radius of emission volume depends on several parameters such as the physical models chosen and the number of electrons used in Monte Carlo simulation. Also, the formula used to calculate the electron beam skirt radius R_S that contains only 50% of the scattered electrons is not a universal formula and should be discussed ([Khouchaf et al., 2011](#)). Using these two strategies, the electron beam skirt radius can be redefined in term of the X-ray resolution.

Improving the X-ray resolution is really due by respecting the experimental conditions imposed by the two strategies. This leads us to redefine the optimal experimental conditions for obtaining the best X-ray resolution based only on these two strategies. In fact, the phenomenon of electron beam scattering by the environmental gas is not only the sole key for improving the X-ray resolution, but also the behavior of the material itself against the electron beam is much more important.

III.2.8) Conclusion:

Electron beam skirt caused by scattering of primary electron beam in variable pressure SEM can alter the X-ray microanalysis. The result is creating additional X-ray peaks and then degrading the spatial resolution. Two strategies were proposed to cope with problems contributed by the skirt. The experimental and simulated results reported in this paper prove the validity of this approach. In summary, the high spatial resolution of the EDS VP-SEM

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

can be resulted by respecting the followings: (1) The characteristic X-ray emission volume radius and the electron beam skirt radius should be within the analyzed area. (2) If the size of the characteristic X-ray emission volume is more than the size of the analyzed area, the electron beam skirt radius should not be exceeds the emission volume radius.

III.2.9) Acknowledgment:

The authors thank the FNR of Luxembourg for financial support.

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

III.2.10) References:

Arnoult, C., Di Martino, J., Khouchaf, L., Toniazzo, V., Ruch, D., 2011. Pressure and scattering regime influence on the EDS profile resolution at a composite interface in environmental SEM. *Micron* 42, 877-883.

Barkshire, I., Karduck, P., Rehbach, W.P., Richter, S., 2000. High-spatial-resolution low-energy electron beam X-ray microanalysis. *Mikrochimica Acta* 132, 113-128.

Bilde-Sorenson, J., Appel, C.C., 1996. Energy-Dispersive X-ray Spectrometry in the Environmental Scanning Electron Microscope. abstracts of 48th meeting of the Scandinavian Society for Electron Microscopy A. B. Maunsbach, ed., SVF, Aarhus, Denmark.

Bilde-Sorenson, J., Appel, C.C., 1997. X-ray Spectrometry in ESEM and LVSEM: Corrections for Beam Skirt Effects. abstracts of 49th meeting of the Scandinavian Society for Electron Microscopy and Microanalysis A. R. Tholen, ed., Svenska Tryck I, Goteborg, Sweden.

Casnati, E., Tartari, A., Baraldi, C., 1982. An empirical approach to K-shell ionisation cross section by electrons. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* 15, 155.

Danilatos, G., 1994a. Environmental scanning electron microscopy and microanalysis. *Microchimica Acta* 114-115, 143-155.

Danilatos, G.D., 1988. Foundations of environmental scanning electron microscopy. Academic Press, New York, NY, ETATS-UNIS.

Danilatos, G.D., 1990c. Theory of the Gaseous Detector Device in the ESEM. *Advances in Electronics and Electron Physics* Academic Press, 1-102.

Doehne, E., 1997. A new correction method for high-resolution energy-dispersive x-ray analyses in the environmental scanning electron microscope. *Scanning* 19, 75-78.

Everhart, T.E., Hoff, P.H., 1971. Determination of Kilovolt Electron Energy Dissipation vs Penetration Distance in Solid Materials. *Journal of Applied Physics* 42, 5837-5846.

Gauvin, R., 1999. Some theoretical considerations on X-ray microanalysis in the environmental or variable pressure scanning electron microscope. *Scanning* 21, 388-393.

Gilpin, C., Sigeo, D.C., 1995. X-ray microanalysis of wet biological specimens in the environmental scanning electron microscope. 1. Reduction of specimen distance under different atmospheric conditions. *Journal of Microscopy* 179, 22-28.

Goldstein, J.A., 2003b. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Kluwer Academic Pub.

Gruen, A.E., 1957. Lumineszenz-photometrische messungen der energieabsorption im strahlungsfeld von elektronen- quellen eindimensionaler fall in luft. *Z. Naturforsch* 12 A, 89-95.

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

Hovington, P., Drouin, D., Gauvin, R., 1997. CASINO: A new monte carlo code in C language for electron beam interaction —part I: Description of the program. *Scanning* 19, 1-14.

Joy, D.C., 1995. *Monte Carlo Modeling for Electron Microscopy and Microanalysis*. Oxford University Press, USA.

Joy, D.C., Luo, S., 1989. An empirical stopping power relationship for low-energy electrons. *Scanning* 11, 176-180.

Kanaya, K., Okayama, S., 1972. Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets. *Journal of Physics D: Applied Physics* 5, 43.

Khouchaf, L., 2012a. *Gaseous Scanning Electron Microscope (GSEM): Applications and Improvement*, *Scanning Electron Microscopy*, Viacheslav Kazmiruk (Ed.), ISBN: 978-953-51-0092-8, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/scanning-electron-microscopy/variable-pressure-and-environmental-sem-vp-sem-applications-and-improvement->.

Khouchaf, L., Boinski, F., 2007. Environmental Scanning Electron Microscope study of SiO₂ heterogeneous material with helium and water vapor. *Vacuum* 81, 599-603.

Khouchaf, L., Mathieu, C., Kadoun, A.-E.-D., 2011. Microanalysis results with low Z gas inside environmental SEM. *Vacuum* 86, 62-65.

Khouchaf, L., Verstraete, J., 2002. X-ray microanalysis in the environmental scanning electron microscope (ESEM): Small size particles analysis limits. *Journal De Physique. IV* : JP 12, 341-346.

Khouchaf, L., Verstraete, J., 2004. Electron scattering by gas in the Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM): Effects on the image quality and on the X-ray microanalysis. *Journal De Physique. IV* : JP 118, 237-243.

Le Berre, J.F., Demers, H., Demopoulos, G.P., Gauvin, R., 2007a. Examples of charging effects on the spectral quality of X-ray microanalysis on a glass sample using the variable pressure scanning electron microscope. *Scanning* 29, 270-279.

Lukiyanov, F., Rau, E., Sennov, R., 2009. Depth range of primary electrons, electron beam broadening, and spatial resolution in electron-beam studies. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* 73, 441-449.

Mansfield, J.F., 2000. X-Ray Microanalysis in the Environmental SEM: A Challenge or a Contradiction? *Microchimica Acta* 132, 137-143.

Mathieu, C., 1998. B} Effects of electron-beam/gas interactions on X-ray microanalysis in the variable pressure SEM. *Mikrochimica Acta* 15, 295-300.

Newbury, D.E., 2002. X-ray microanalysis in the variable pressure (environmental) scanning electron microscope. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 107, 567-603.

CHAPITRE III : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE POINTÉ

Norman, C.E., 2001. Beam Injection Assessment of Microstructures in Semiconductors. *Solid State Phenomena* 78-79, 19-28.

Thiel, B.L., Toth, M., 2005. Secondary electron contrast in low-vacuum environmental scanning electron microscopy of dielectrics. *Journal of Applied Physics* 97, 1-18.

Toth, M., Phillips, M.R., 2000. The role of induced contrast in images obtained using the environmental scanning electron microscope. *Scanning* 22, 370-379.

Wight, S.A., 2001. Experimental data and model simulations of beam spread in the environmental scanning electron microscope. *Scanning* 23, 320-327.

Wight, S.A., Zeissler, C.J., 2000. Direct measurement of electron beam scattering in the environmental scanning electron microscope using phosphor imaging plates. *Scanning* 22, 167-172.

Zoukel, A., Khouchaf, L., Di Martino, J., Ruch, D., 2013c. Skirting effects in the variable pressure scanning electron microscope: Limitations and improvements. *Micron* 44, 107-114.

CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

CHAPITRE IV : La Résolution Spatiale en Mode d'Analyse Line-Scan

CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

CHAPITRE IV : La résolution spatiale en mode d'analyse Line-scan

IV.1) The Interfacial EDS Profile X-ray Resolution Measurements in the Variable Pressure SEM

IV.1.1) Abstract

A procedure was developed to account for the degradation of the EDS X-ray lateral resolution happening in the Variable Pressure Scanning Electron Microscope (VP-SEM). This procedure was based on the evaluation of the EDS profile shape change for different experimental conditions. Some parameters affecting the X-ray resolution in high-vacuum mode have been taken into account. The close agreement between the simulated EDS profiles with their corresponding experimental EDS profiles shows the reliability of the proposed procedure. In this paper, a significant precision improvement in the measurement of the EDS profile interfacial distance (D_{INT}) was achieved. Further, the possibility to quantify the contribution of the photoelectric absorption of primary X-rays (characteristic and bremsstrahlung) and secondary fluorescence near the interface is showed. Finally, the impact of the low-vacuum experimental conditions on the EDS interfacial distance was assessed. As a conclusion, the X-ray lateral resolution limit in the low-vacuum mode can be defined by the following condition: the interaction volume created by both scattered and unscattered electron beam fraction should be within the interaction volume created by the primary electron beam on the high-vacuum mode.

IV.1.2) Introduction

Developing innovative materials needs today the use of a suitable tool of characterisation such as the variable Pressure/environmental scanning electron microscope (VP-SEM). This type of microscope is a promising technique for studying organic and inorganic specimens without any resort to the preparation techniques used in conventional SEM. Observations and

CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

analyses of all kinds of materials (wet or dry, insulating or conducting samples) are quite easy thanks to the presence of gaseous environment inside the specimen chamber ([Danilatos, 1991](#); [Khouchaf, 2012b](#); [Stokes, 2008](#)). Neutralising negative charges built up at the surface of insulating specimens that would otherwise lead to unusable images is not the sole strength, but also amplifying the electron signals emitted from a sample by a cascade-ionization processes ([Danilatos, 1990e](#); [Durkin and Shah, 1993](#); [Moncrieff et al., 1978](#); [Thiel et al., 1997](#)). Another important advantage lies in permitting the microscopy users to vary the sample environment through a range of pressures, temperatures and gas compositions. Using the gas as a conditioning medium in the VP-SEM is both its principal strength and its principal weakness. Indeed, the chemical analysis performed with the X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) in the VP-SEM is accompanied by additional experimental and analytical problems beyond those recognised in conventional SEM/EDS. Then the qualitative and ideally quantitative information is distributed and the results from the analyses are more difficult to interpret ([Berre et al., 2006](#); [Newbury, 2002](#)). The main limitation is the degradation of the X-ray spatial resolution caused by the unavoidable scattered e-beam. This beam skirting is the result from the collision between the primary e-beam with the atoms/molecules of the medium gas. The phenomenon of the e-beam scattering with the environment gas means that there are significant contributions to the EDS spectrum from: 1) the medium gas itself, 2) the scattered primary electron beam. The contribution of the spurious X-rays signals on the measured EDS spectrum will limit the performance of the X-ray microanalysis and the spatial resolution will be degraded. Considering first the case of the contribution from the generated gas signals on the spectrum quality, both X-rays characteristic and continuum (bremsstrahlung) are produced when the primary e-beam “or backscattered electron” interacts inelastically with gas atoms. The extraneous X-ray peaks of the environment gas can be easily detectable on the EDS spectrum because their intensities increase with increasing pressure. On the other hand, the elastic scattering leads to substantial reduction of the e-beam current within the focused probe which leads to the gradual lowering of the peak intensity of the interest material. Second, the spurious X-rays produced by the remotely scattered electrons are indistinguishable from the X-rays produced by the focused probe within the interest area of the specimen. As a consequence, these additional contributions will affect the signal-to-spurious intensity ratio and then the EDS spectrum quality. A number of thoughtful papers have been published studying the complication imposed by the beam skirting that can greatly alter the results achieved with X-ray-microanalysis ([Carlton, 1996](#); [Gilpin and Sigee, 1995](#); [Khouchaf and Boinski, 2007](#);

CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

[Khouchaf and Verstraete, 2002](#); [Mansfield, 2000](#); [Mathieu, 1998](#)). In order to account for the effects of the beam skirting and to overcome these limitations in the EDS analysis two categories of correction method (beam-stop and pressure-variation) have been proposed ([Bilde-Sorenson and Appel, 1997](#); [Doehne, 1997](#); [Gauvin, 1999](#)). These methods do not provide a direct solution and they attempt to improve the spatial resolution via separating the skirt component from that of the electron beam incident. Recently, a new approach has been suggested to cope directly with problems contributed by the e-beam skirt ([Zoukel et al., 2013a](#); [Zoukel et al., 2013c](#)). This approach is based on finding the optimum experimental parameters for which the X-ray lateral resolution is governed only by the high-vacuum interaction volume (the electron beam skirt should fall within the interaction volume created by the primary e-beam). It is worth mentioning that the e-beam skirt width has been also the subject of considerable experimental and simulation research ([Danilatos, 1988](#); [Reimer et al., 1970](#); [Wight, 2001](#)). Even, the evaluation of the skirt impact on the EDS across a sharp interface between two adjacent materials has been reported ([Arnoult et al., 2011](#); [Tang and Joy, 2005](#)). Nonetheless, until now there is no complete rigorous study to quantitatively evaluate the degradation of the X-ray lateral resolution by covering the energy and the pressure range required in VP-ESEM.

It is very important to study the impact of the inevitable interaction volume on the EDS analysis before considering the impact of the electron beam skirt. Indeed, it has been proven before that under certain experimental conditions of the VP-ESEM, the interaction volume radius is larger than the electron beam skirt radius ([Danilatos, 1994a](#); [Zoukel et al., 2013a](#)). In this case, the X-ray lateral resolution is degraded only by the spreading of the interaction volume in the material. It has been widely accepted that the high-vacuum specimen chamber in the conventional SEM is the place of several interactions between the incident electron beam and the surface of the specimen ([Goldstein, 2003a](#)). Due to elastic and inelastic collisions between electrons and atoms of the sample analysed, the interaction volume called “pear-shaped” is in the order of several micrometres despite that the diameter of the primary electron beam is in the order of a few nanometres. This phenomenon is causing artefacts during the EDS analysis, especially if the material is inhomogeneous, or at the interface of two different materials. The principal recognised artefact is the degradation of the X-ray lateral resolution which is delineated by this interaction volume “in particular the resultant X-rays emission volume”. The size of the interaction volume depends strongly on the interstice properties of material itself and the energy of the incident electron beam. This volume is

CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

more elongated if the material target has a lower atomic number and/or if the e-beam energy is higher. Generally, the experimental direct measurement of this interaction volume is not readily accessible and its size is characterised mostly by what is known as the electron penetration range. In the same manner, the X-ray generation volume is also characterised by the X-ray generation range. The widely used expression in the literature for calculating this range is that proposed by Castaing ([Castaing, 1960](#)):

$$R_X(\text{nm}) = \frac{33.A}{\rho.Z} \cdot (E_0^{1.7} - E_c^{1.7}) \quad (1)$$

Where E_0 (keV) is the primary beam energy, E_c (keV) is the critical excitation energy, ρ (g/cm^3) is the density, A and Z are the mean atomic weight and mean atomic number, respectively.

Unfortunately, only a few attempts have been made to propose an estimate of the X-ray lateral resolution ([Barkshire et al., 2000](#); [Reed, 1997](#); [Willich and Bethke, 1996](#)). All of these estimations are based on using the X-ray generation range calculated by the expression of Castaing. The Monte Carlo Simulation is considered as the only tool available to directly calculate the lateral extent of the X-ray emission volume. Nevertheless, an approach has been initiated by Barkshire et al ([Barkshire et al., 2000](#)) to better account for the dependence of the interaction volume shape with the atomic number. This approach was derived using the diffusion model for electron penetration which allowed them to propose the following expression:

$$D_X(\text{nm}) = \frac{2.2GR_X}{(1+G)} \quad (2)$$

Where $G = 0.187Z^{2/3}$

An alternative way to explore the lateral extent of the emission volume is to measure the X-ray intensity variation of specific elements when the electron beam is scanned across and perpendicular to a sharp interfacial layer. The distance (D_{INT}) over which the EDS profile increases from the lowest intensity (I_{min}) to the highest intensity (I_{max}) presents an adequate measure of the X-ray lateral resolution as a function of the energy and the atomic number. Conventionally, the resulting X-ray output of the EDS profile will range from 0% to 100% on moving across the interface. In the literature, there are several approximations that permit an

CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

estimate to be made when calculating the interfacial EDS profile distance (D_{INT}). The most suggested approximations are the 2-98% (Full width tenth maximum), 10-90%, 12-88% (Full width half maximum) and 25-75%. There is no real rule for choosing the points giving $I_1\%$ and $I_2\%$ of the maximum intensity (I_{max}). It depends on the authors and on the material but it enables to obtain a rapid, easy and generally satisfactory evaluation of the interface resolution ([Faulkner et al., 1990](#); [Kirschner, 1977](#)). According to Michael and Williams ([Michael and Williams, 1987](#)), the full-width tenth maximum (FWTM) which is given by the horizontal distance between the 2% and 98% levels on the traverse output curve is usually used to define the lateral resolution. However, because of statistical uncertainties in the traces at 0% and 100% levels, it is more usual to measure the full width half maximum (FWHM) which is given by the horizontal distance between the 12% and 88% levels and to multiply this by 1.82 to achieve the FWTM result. Unlike the other methods for calculating the X-ray lateral resolution, the edge X-ray resolution method has proven to be an effective means to evaluate not only the evolution of the X-ray interfacial resolution with changing the experimental parameters, but, also the effect of the fluorescence and the absorption phenomenon near the interface of two adjacent materials.

The objective of this study is to measure the evolution of the X-ray lateral resolution degradation at the interface between two adjacent materials (aluminium/copper). Furthermore, the effect of any physical factors on the X-ray resolution was evaluated in both high vacuum and low vacuum mode. For the purpose, the modification of the EDS profiles shape recorded at different experimental conditions was investigated. Especially, the enlargement of the EDS profile which presents the degree of the X-ray lateral resolution degradation. In addition, the Monte Carlo simulation (Casino V2.42) was used to determine the lateral X-ray intensity distribution and their correspondent simulated EDS profiles at high-vacuum mode. In this paper, we propose an original procedure for the fast quantification of some physical parameters that can affect the X-ray lateral resolution near the interface.

IV.1.3) Experimental Procedures

IV.1.3.1) Materials

The materials used for the study being standards metals with high purity to minimize the presence of impurities or other undesirable elements during analysis. The metals chosen are: aluminium and copper (Fig. 1). The choice of these materials is made to avoid both the inter-

CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

diffusion that can be expected to occur through the interface and the interference/overlap phenomenon between X-ray lines during EDS analysis. For the two selected materials, the minimum energy of ionisation of each element is quite different (Al_K : $E = 1.735$ keV, Cu_K : $E = 8.465$ keV). Furthermore, it was necessary to choose the materials of study with no close physical properties as the atomic numbers ($Z_{Al} = 13$, $Z_{Cu} = 29$) and the density ($\rho_{Al} = 2.7$, $\rho_{Cu} = 8.96$). This allowed evaluating the impact of the two different interaction volumes on each EDS profile (Al_K and Cu_K). The specimen consists of two different parts (aluminium and copper); each part has geometry of a rectangular plate form with 15 mm long, 8 mm wide and 2 mm thick. The faces of the two rectangular plates were mirror polished and then assembled. The support material was stainless steel.

IV.1.3.2) Variable pressure scanning electron microscope (VP-SEM)

The Al/Cu material couple was studied with a variable pressure scanning electron microscope (VP-SEM) type FEG FEI QUANTA 200. The X-ray signals generated by the beam were collected by EDAX GENESIS XM 4i energy dispersive X-ray spectrometer (EDS). The optimum working distance used to measure the X-ray is 2 mm, corresponding to a take-off angle of 35° . The maximum beam current is deduced experimentally to have a maximum number of counts per second without saturating the detector EDS (dead time 30%). To a successful experimental EDS profiles acquisition, some important experimental parameters were taken into account: 1) The acquisition time for spectrum collection was 100s. 2) The electron images were collected with a resolution of 800×1024 pixels. 3) The dwell for collection at each point was of 100 ms/pixel. For the experimental EDS profiles acquired at low-vacuum, the two gases used in the specimen chamber were water vapour and helium at a range of pressure that varies from 0.1 to 3 Torr.

CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

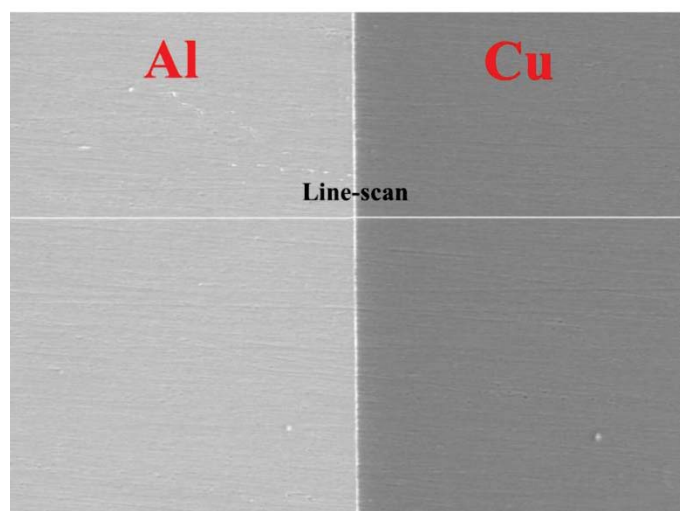


Fig 1: Line-scans generated from the electron image at the Al/Cu interface.

IV.1.4) Simulation Procedures

IV.1.4.1) Monte Carlo simulation”CasinoV2.42:

The CASINO V2.42 Monte Carlo simulation ([Hovington et al., 1997](#)) was used. The selected physical models are chosen as following: 1) Mott by interpolation for total cross section, 2) Casnati for the effective section of ionization ([Casnati et al., 1982](#)) 3) The stopping powers model from Joy and Luo ([Joy and Luo, 1989](#)). Finally, the maximum range parameter of electrons was fixed by the option “Simulated”. The number of simulated electrons was equal to 10^4 . Some microscope simulation parameters as the electron beam energy and the electron beam diameter are summarized in the Table 1.

Energy (keV)	1	5	10	20	30
E-Beam radius (nm)	2.6	2.05	1.7	1.3	1.05

Table 1: Microscope simulation parameters

For the simulated EDS profiles, the electron beam was scanned across surface of the specimen “aluminium/copper” and impinging at normal incidence. The choice of the distance scanned by the electron beam is depending on the electron beam energy. The only condition that can determine this distance is to have a complete EDS profile with horizontal asymptotes (the maximum intensity has a fixed value and the minimum intensity is equal to zero). The distance between two analysis points was fixed at $0.02\mu\text{m}$.

CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

For the X-ray emission volume radius (R_X), the electron beam was impinged at the normal incidence without moving. The R_X was extracted from the radial distance curve of the X-rays emitted intensities that are calculated from the landing point of the primary beam on the sample. The value on the y-axis at which the lateral X-ray emission volume contains 99% of X-rays emitted intensities was assumed and called the $R_{99\%}$.

IV.1.4.2) Profile fitting:

The precision on the edge profile distance D_{INT} measurement depends strongly on the precision of the EDS profile saturation value ($I_{100\%}$). To determine this value correctly, the function that can accurately fit the experimental EDS profile should be found. The free online Curve Fitting and Surface Fitting web site “<http://zunzun.com/>” was used to find the appropriate function. This is a mathematical procedure for finding the best-fitting curve and the correspondent function to a given set of data. The selected desired fitting target was the lowest sum of squared absolute error. To avoid the over-fitting of the EDS profile, the distance between two analysis points was minimal. There were different sigmoid mathematical functions proposed to fit all high vacuum EDS profiles. Nevertheless, the equation of the best fit that gives the lowest sum of squared absolute error was the “Don Levin Sigmoid”. The formula is given below:

$$Y = a_1/(1 + \exp(-(X - b_1)/c_1)) + a_2/(1 + \exp(-(X - b_2)/c_2)) + a_3/(1 + \exp(-(X - b_3)/c_3)) \quad (3)$$

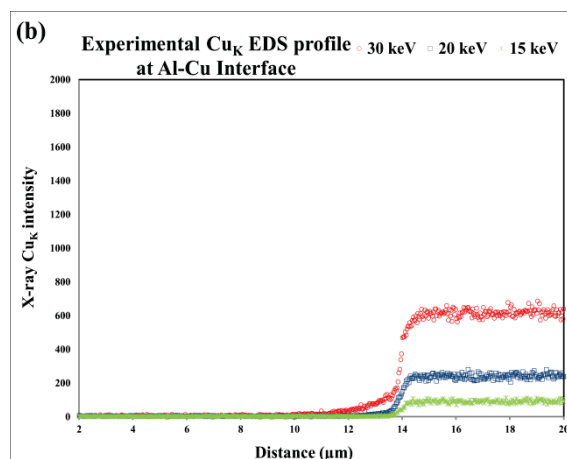
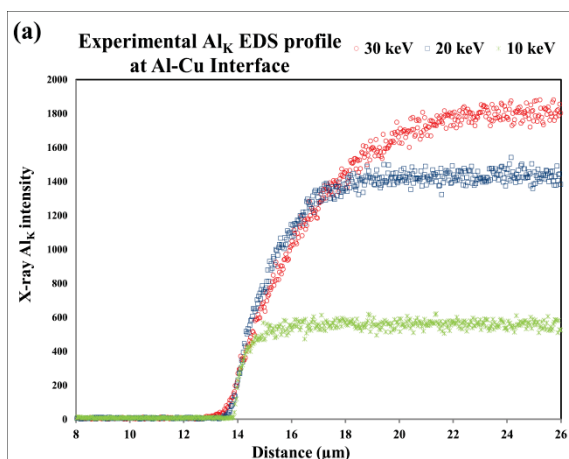
With $a_1, b_1, c_1, a_2, b_2, c_2, a_3, b_3, c_3$ are constants.

To calculate the interfacial EDS profile resolution (D_{INT}) we employed function “Don Levin Sigmoid” in OriginPro 8.5 software. The nonlinear curve fit toolset was used for the fitting after creating the function “Don Levin Sigmoid” with the help of the “Fitting Function Builder” package. Clearly, thanks to these methods used here, a great improvement of the precision in the measurement of the interfacial EDS Profile X-ray resolution D_{INT} was achieved.

IV.1.5) Results and discussion

IV.1.5.1) The interfacial EDS profile distance (D_{INT})

The measured intensities for the two selected elements (Al_K , Cu_K) are shown in Fig. 2. While the figures 3.a and 3.b display a comparison between experimental and simulated D_{INT} as a function of the e-beam energy for the approximations 2-98% (FWTM) and 12-88% (FWHM) respectively. The D_{INT} results for the Al_K and Cu_K show that the physical models selected for using Casino V2.42 software described in the section 2.1 give the best match between experimental and simulated D_{INT} . The slight discrepancies that can be seen might be due to the experimental uncertainties during acquiring or fitting the experimental EDS profile. In spite, the comparison shows reasonable agreement between simulations and measurements. These results provided evidence for the dependence of the X-ray interfacial resolution on the energy. The higher the e-beam energy, the larger interfacial EDS profile distances (D_{INT}) and then the poorer the X-ray lateral resolution. In the range energy from 10 to 30 keV, the evolution of the X-ray interfacial resolution of the Al_K line as function of energy is much more important than the evolution of the Cu_K line. This is related to the larger Al_K emission volume compared to the smaller Cu_K emission volume produced when the e-beam passing through the Al/Cu interface.



CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

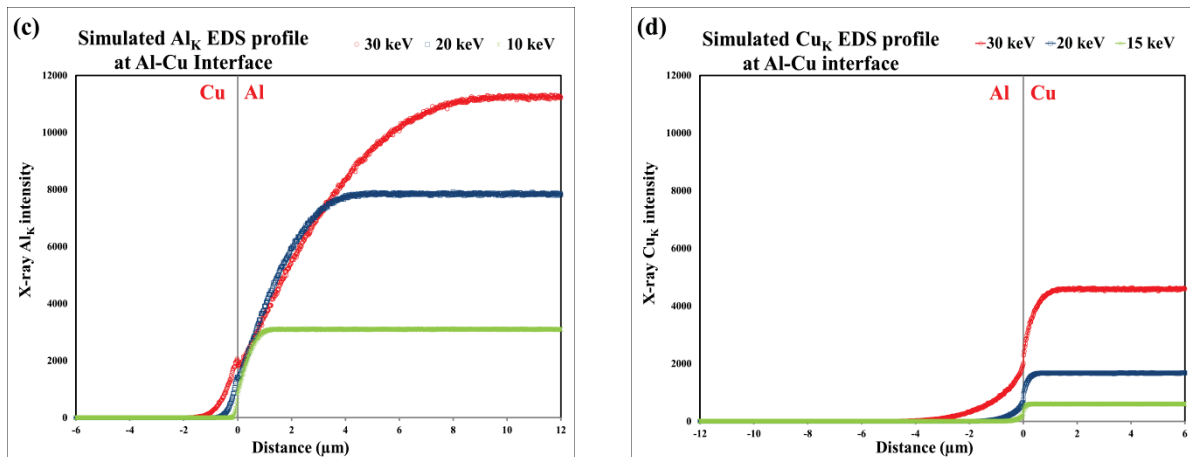
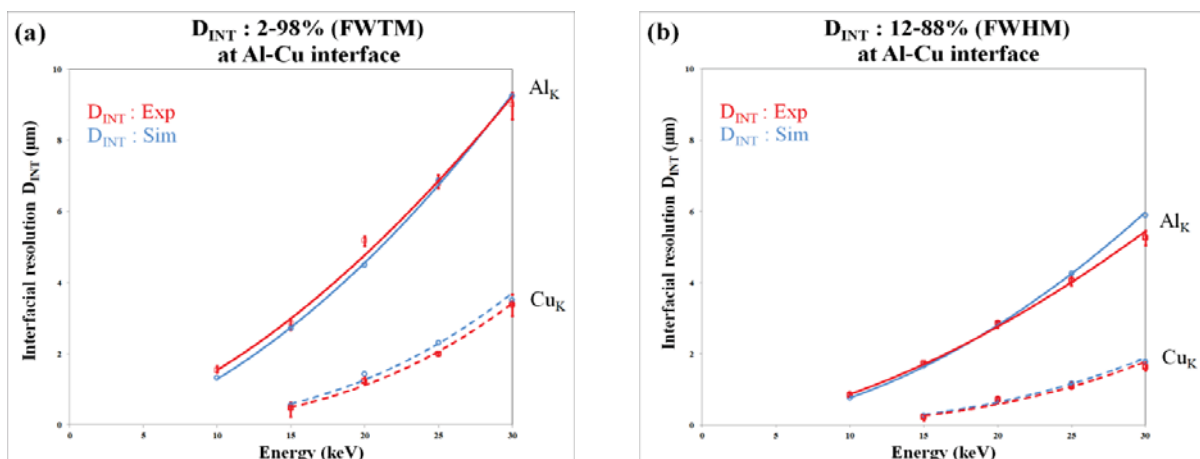


Fig 2: High-vacuum EDS profiles of the Al_K (for the energies 30, 20 and 10 keV) and Cu_K (for the energies 30, 20 and 15 keV) lines at the interface Al/Cu. **(a, b):** Experimental EDS profiles. **(c, d):** The correspondent simulated EDS profiles.

For our study, the 2-98% (FWTM) edge measurement approximation was chosen for two principal reasons: 1) First, this approximation is widely used to define the X-ray lateral resolution except in the case of trace elements “high statistical uncertainties at this level is expected”. It was recommended to use the 12-88% (FWHM) and then to multiply this by 1.82 to achieve the 2-98% (FWTM) results ([Michael and Williams, 1987](#)). Herein, only the major elements Al_K and Cu_K were considered, and then the problem of the traces elements was not encountered. 2) Second, the asymptotic behaviour of the EDS profile caused by the electron beam skirt away from the interface and near to the extremities (0% and 100%) should be taken into consideration. Consequently, the best approximation that can be used to follow the evolution of the interfacial resolution from high-vacuum mode to low-vacuum mode is the 2-98% (FWTM) edge measurement approximation.



CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

Fig 3: The evolution of the X-ray interfacial resolution (D_{INT}) of the Al_K and Cu_K as function of the energy at the Aluminium/Copper interface. (a) 2-98% (FWTM), (b) 12-88% (FWHM)

IV.1.5.2) The X-ray microanalysis lateral resolution

In the X-ray microanalysis, the lateral emission volume is the principal parameter that can determine the lateral resolution ([Gauvin et al., 2006](#); [Williams et al., 1992](#)). This is a direct consequence of two different sources: Firstly, the e-beam interaction volume which strongly depends on the energy and the physical properties of the materials itself (as the atomic number, the density, the excitation energy). Secondly, for homogeneous specimens or material couples the phenomenon of the X-ray absorption and X-ray secondary fluorescence is considered also as an important source that can affect the X-ray lateral resolution ([Arnould and Hild, 2003](#); [Llovet et al., 2012](#)). It is interesting to note that the EDS profile obtained when the e-beam scanned across the material couple interface is recognised as the best way to characterise the effect of these two different sources on the X-ray lateral resolution. In fact, the amount of X-ray photons of a concerned element arising from its emission volume of the correspondent material will be represented by an intensity point on the EDS profile. If we consider the Al_K EDS profile obtained at the Al/Cu interface (Fig 4), we can say that each point of the intensity correspond to an emission volume of the Al_K element even in the case where the e-beam is impacting on the copper surface. The increase of this intensity with a sigmoidal form is directly related to the increase of this emission volume through the interface. On Al_K EDS profile, there are two different kinds of emitted Al_K photons which are summarised as following:

1) True photons: Al_K photons emitted when the e-beam is pointed at aluminium surface. The Al_K emission volume increases as the e-beam moves away from the interface to the aluminium material. The maximum value of the Al_K intensity is obtained if the e-beam interaction volume is completely moved in the aluminium material. The true Al_K photons can be both primary characteristic and/or secondary fluorescence. Primary characteristic if the Al_K photons are induced directly by the primary e-beam and secondary fluorescence if the Al_K photons are induced by Cu_K primary characteristic or Bremsstrahlung.

CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

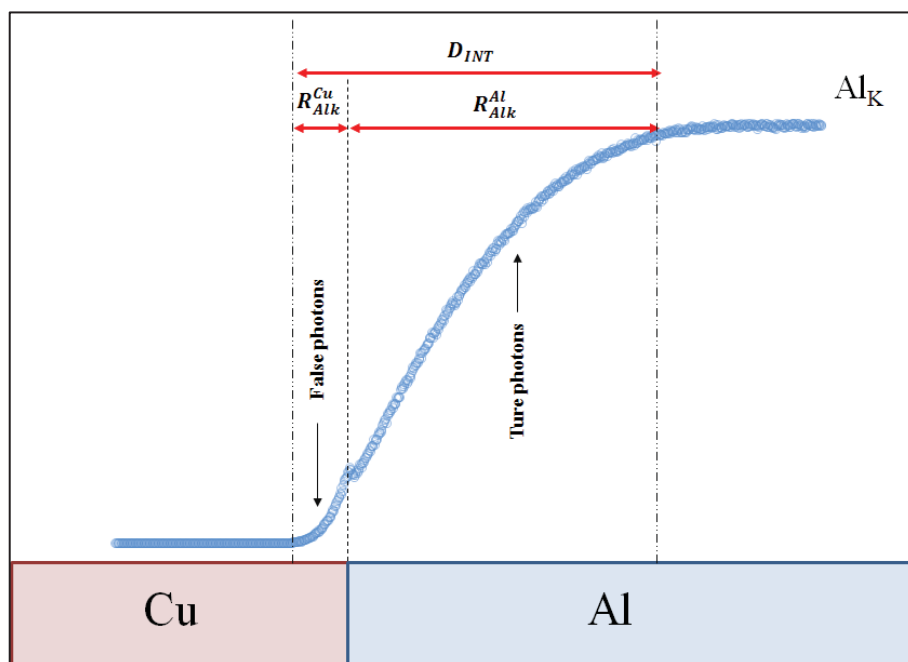


Fig 4: Distribution of the Al_K X-ray intensities perpendicular to the interface of Al/Cu at $E = 30$ keV showing the true and false photons.

2) False photons: Al_K photons emitted when the e-beam is pointed at copper surface. The Al_K emission volume increases as the e-beam moves away from the copper material to the interface. In this case, the electrons pass firstly by copper material and then the Al_K primary characteristic photons are induced if the energy of these electrons is sufficient to excite the atoms of aluminium. The Cu_K primary characteristic passing through the interface to the aluminium material or the Bremsstrahlung will also cause the emitting of the Al_K secondary fluorescence.

The same definition can be applied to Cu_K EDS profile with taking into account that the energy of Al_K primary photons is not able to excite the copper atoms. Despite the beam energy is unchangeable when passing from one material to another, the results show clearly that all EDS profiles obtained are asymmetric at the interface. Especially the Al_K EDS profiles hence the true photons part emitted within aluminium side is wider than the false photons part emitted within copper side. It is noteworthy that the opposite case was seen for Cu_K EDS profiles. This is due generally by the large e-beam interaction volume created in the aluminium material (low Z and density) versus the smaller e-beam interaction volume created in the copper material (higher Z and density). In order to assess the degradation of the Al_K and Cu_K EDS X-ray resolution near the Al/Cu interface, the results of analysed EDS profile

CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

obtained at high-vacuum mode will be described and discussed in more detail in the next sections.

IV.1.5.3) Factors affecting the X-ray microanalysis lateral resolution

In the EDS X-ray microanalysis at high-vacuum mode, the interfacial resolution (D_{INT}) presents the extent of the lateral intensity distribution obtained when the e-beam scans an abrupt and perpendicular interface. This is different from the spatial resolution (D_X) obtained without interface which presents the X-ray radial distribution of its emission volume. However, the interfacial resolution D_{INT} can also be defined as a mix of the spatial resolution of each side of material couple. To simplify this definition, the interfacial resolution (D_{INT}) of the line A_K at the A/B interface (Fig 4) is equal to the sum of the distance to the interface of the A_K EDS profile within A side material “the radius of true A_K photons R_{Ak}^A ” and the distance to the interface of the A_K EDS profile within B side material “the radius of false A_K photons R_{Ak}^B ”; so $D_{INT} = R_{Ak}^A + R_{Ak}^B$; while the spatial resolution (D_X) of the A_K line is twice its emission volume radius; $D_X = 2R_{Ak}$. In the same manner, the D_{INT} and the D_X of the B_K line will be calculated as follows: $D_{INT} = R_{Bk}^A + R_{Bk}^B$ and $D_X = 2R_{Bk}$. This definition is of utmost importance to characterise the effect of the e-beam interaction volume of each material on the degradation of the X-ray lateral resolution. Note that under normal conditions (if there is only the effect of the e-beam interaction volume of each material), the R_{Ak}^A (R_{Bk}^B) will be equivalent to the R_{Ak} (R_{Bk}) respectively, unlike the R_{Ak}^B (will be inferior to the R_{Ak} if the material B is of highest atomic number and density) and the R_{Bk}^A (will be superior to the R_{Bk} if the material A is of lowest atomic number and density). To succeed in for the studied material, it is of interest to compare firstly the radius of true photons with the emission volume radius in the case of no-interface (R_{Alk}^{Al} vs. R_{Alk} and R_{Cuk}^{Cu} vs. R_{Cuk}). Secondly, the same thing can be done for the radius of false photons with the emission volume radius (R_{Alk}^{Cu} vs. R_{Alk}) and (R_{Cuk}^{Al} vs. R_{Cuk}). For comparison purpose, the radiuses of true and false photons were calculated by two methods: 1) The distance to the interface extracted from the simulated results of the 2–98% (FWTM) approximation. 2) The distance to the interface calculated by the Barkshire equation (Eq. 2). In the case of no-interface, the lateral radius that contains 99% of the total X-ray emitted intensity is considered as the emission volume radius.

CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

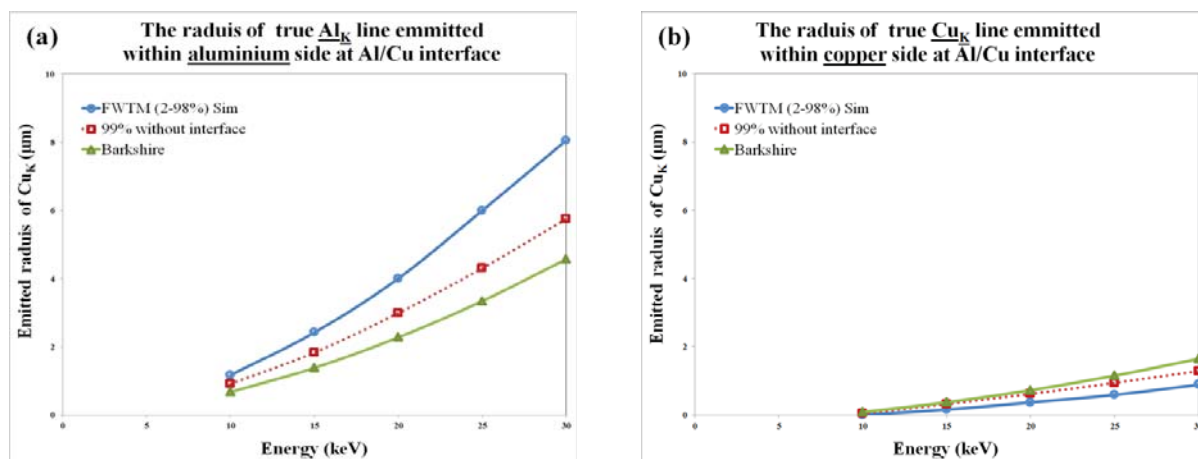


Fig 5: Comparison between the true photons radiuses with the emission volume radiuses as function of electron beam energy at the Al/Cu interface. (a): Al_K within aluminium side. (b): Cu_K within copper side. The true photons radiuses were calculated by two methods: extracted from the simulated results of the 2–98% (FWTM) approximation and by the Barkshire formula. The emission volume radiuses are the lateral radius that contains 99% of the total X-ray emitted intensity.

The results of comparison obtained by using these three methods allow following the evolution of the emission volume radius against the radius of true photons and the radius of false photons as function of the e-beam energy. The results concerning the line Al_K within aluminium side and the line Cu_K within copper side at Al/Cu interface are shown in the fig 5.a and Fig 5.b respectively. A similar comparison concerning the line Al_K within copper side and the line Cu_K within aluminium side is illustrated in the fig 6.a and Fig 6.b. In principal, the radiuses of true photons extracted from the simulated results of the 2–98% (FWTM) approximation present the real measure of the new emission volume radius obtained in the case of interface. This is based on two reasons: first, the overall agreement between simulated and experimental D_{INT} that have been previously showed. Second, the interface between aluminium and copper is clearly distinguished in simulated EDS profile. It can be seen that all the curves have approximately the same trend with the dependences on the energy. These radiuses are slightly differing for low energies depending on the methods for their determination, but this difference is more pronounced for high energies. These results do not seem surprising because it is well known how the size of the e-beam interaction volume depends on the energy. The comparison results show also that the radiuses of true Al_K photons $(R_{Alk}^{Al})_{2-98\%}$ calculated with interface are larger and not equal to the emission volume radiuses $(R_{Alk})_{99\%}$ calculated without interface. Contrary to the radiuses of true Cu_K photons $(R_{Cuk}^{Cu})_{2-98\%}$ which are smaller and not equal to the emission volume radiuses $(R_{Cuk})_{99\%}$. The explanation of this phenomenon affecting the distances to the interface

CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

within the same material by only the e-beam interaction volume is not sufficient. The notion of the X-ray primary characteristic volume and the Bremsstrahlung volume (resultant from the e-beam interaction volume) should be used to interpret these unexpected results. Because, the contribution of the X-ray secondary fluorescence and the X-ray absorption in this case is clear. In fact, some generated Cu_K characteristic X-rays can further interact with aluminium material to produce additional Al_K photons via photoelectric absorption process. The Bremsstrahlung effect is also not neglected. These Al_K secondary fluorescence photons emitted away from the interface could lead to the enlargement of the radius of true Al_K photons. While, the radius of true Cu_K photons will be reduced as a consequence of the Cu_K absorption process. As can be expected for the couple Al/Cu, the large Bremsstrahlung volume in the aluminium material is able to degrade the lateral X-ray resolution of the Cu element while the small Bremsstrahlung volume in the copper material is able to improve the lateral X-ray resolution of the element Al. This is in agreement with our results obtained wherein the radiuses of false Al_K photons $(R_{Alk}^{Cu})_{2-98\%}$ calculated with interface are mostly smaller than the emission volume radiuses $(R_{Alk})_{99\%}$ calculated without interface. Contrary to the radiuses of false Cu_K photons $(R_{Cuk}^{Al})_{2-98\%}$ which are slightly larger than the emission volume radiuses $(R_{Cuk})_{99\%}$. Other remarks can be made regarding the distances to the interface calculated by the Barkshire formula. The comparison with those calculated by the 2-98% (FWTM) approximation concerning the line Al_K indicates that the $(R_{Alk}^{Al})_{Barkshire}$ radiuses are underestimated and the $(R_{Alk}^{Cu})_{Barkshire}$ radiuses are overestimated compared to the $(R_{Alk}^{Al})_{2-98\%}$ and $(R_{Alk}^{Cu})_{2-98\%}$ radiuses, respectively. The opposite results are obtained concerning the distances to the interface of Cu_K line. This proves that the contribution of the X-ray secondary fluorescence and the X-ray absorption near the interface were not being taken into account by the Barkshire formula. The mutual effects between the two adjacent materials in this formula are based only on the dependence of the e-beam interaction volume shape with the atomic number. The important experimental parameters missed in the Barkshire formula has led to erroneous and paradoxical results when calculating the radiuses of true and false photons of Al_K and Cu_K lines. This can be validated also when comparing the $(R_{Alk}^{Al})_{Barkshire}$ with the $(R_{Alk})_{99\%}$ and the $(R_{Cuk}^{Cu})_{Barkshire}$ with the $(R_{Cuk})_{99\%}$. In conclusion, the Al_K secondary fluorescent (SF) X-rays produced by the primary Cu_K X-rays will enlarge the radius of the true Al_K photons, while the X-ray absorption of the primary Cu_K X-rays will reduce the radius of the true Cu_K photons. In the other hand, the large Bremsstrahlung volume created in the aluminium material enlarges the radius of the false

CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

Cu_K photons while the small Bremsstrahlung volume created in the copper material will reduce the false Al_K photons. Generally, the $(D_{INT})_{\text{Cu}_K}$ is always superior to the $(D_X)_{\text{Cu}_K}$ and the $(D_{INT})_{\text{Al}_K}$ is always inferior to the $(D_X)_{\text{Al}_K}$.

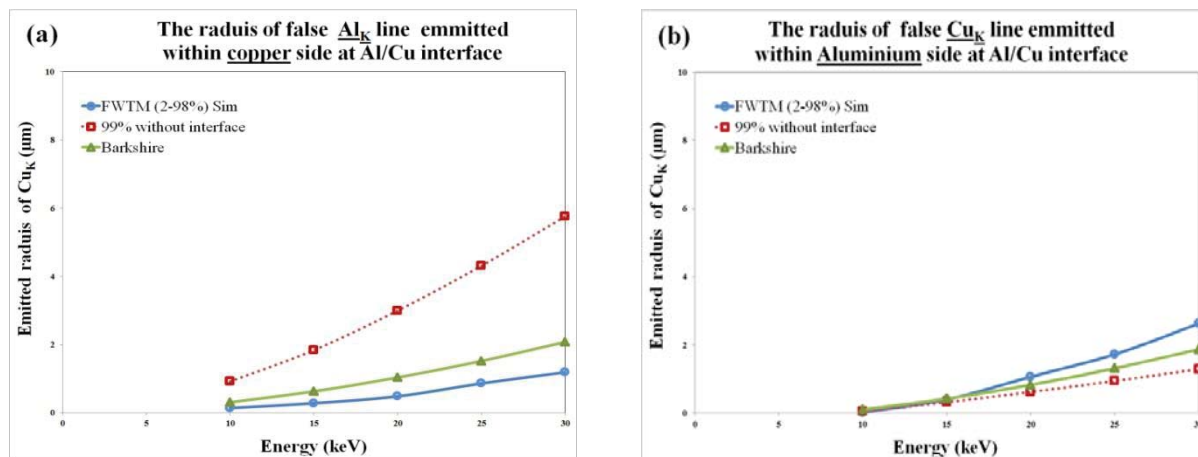


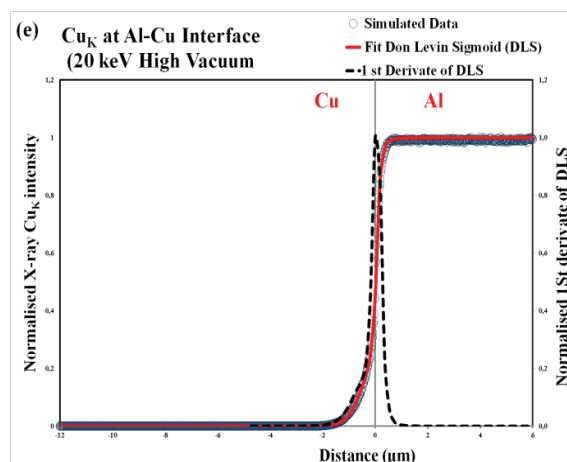
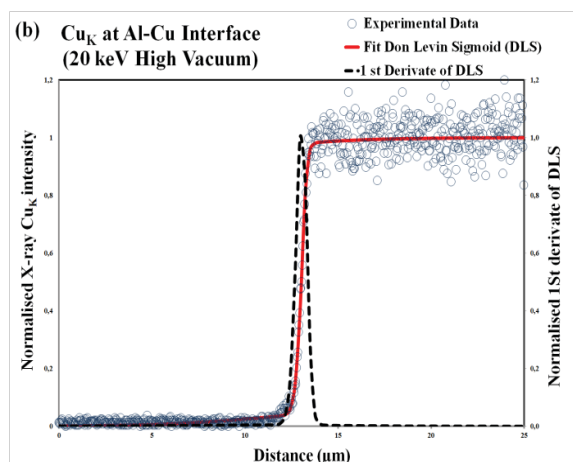
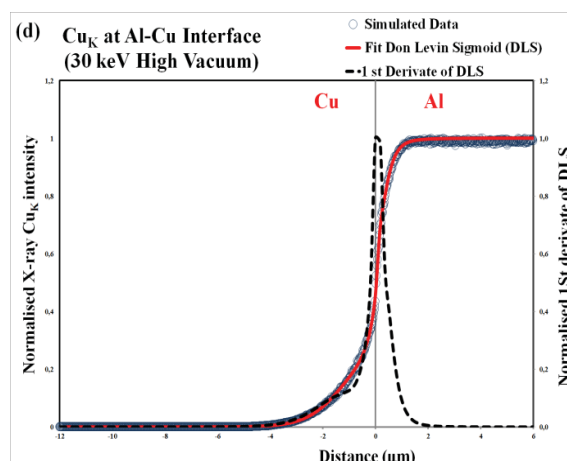
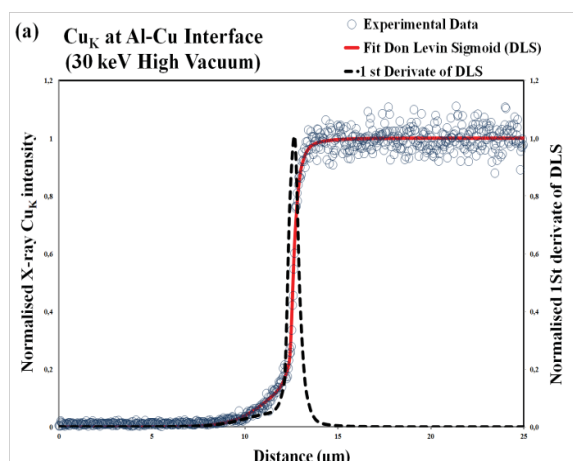
Fig 6: Comparison between the false photons radiuses with the emission volume radiuses as function of electron beam energy at the Al/Cu interface. (a): Al_K within copper side. (b): Cu_K within aluminium side. The false photons radiuses were calculated by two methods: extracted from the simulated results of the 2–98% (FWTM) approximation and by the Barkshire formula. The emission volume radiuses are the lateral radius that contains 99% of the total X-ray emitted intensity.

IV.1.5.4 Quantification of the X-ray absorption and fluorescence phenomenon

To understand how closely these parameters can influence the X-ray lateral resolution, we should refer to the properties of the function that fits the EDS profile. This is the best way to examine quantitatively in detail the different sources producing the emission volume and their impact on interfacial resolution. Generally, the EDS profile has a sigmoidal shape with two extreme asymptotes (maximum 100% and minimum 0%) and also an inflection point. Mathematically, this inflection point that marks the change of concavity of the sigmoid function corresponds to the maximum of its first derivative and to the annulation of its second derivative. As regards the derivative equation of the Cu_K EDS profile, there is a satisfactory agreement between simulated and experimental results (Fig 7). In fact, the derivative equation of the Cu_K EDS profile has a form of Gaussian distribution with two important characteristics: 1) the Gaussian curve has a single peak. 2) The maximum of the peak is placed exactly at the interface. The single peak proves that there is only an inflection point on the Cu_K EDS profile sigmoid. In principal, the low energy of the primary characteristic Al_K photons doesn't allow the production of the secondary fluorescence of Cu_K photons. This

CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

confirms that the emission of Cu_K X-ray photons along the EDS profile at the interface Al/Cu depends only on both X-ray Bremsstrahlung volume created in aluminium and copper material (the range of energy used 10-30keV is greater than the excitation energy of Cu_K line). However, the evolution of the Cu_K emission volume as functions of the e-beam to interface distance will be modified at the inflection point (here exactly at the interface). This indicates that there are two different ways to produce the Cu_K emission volume separated at this point. In fact, the evolution of the involved Bremsstrahlung volume will be changed when the primary e-beam passed to the adjacent material. In addition, there is always a single peak obtained even changing energy and no shift in peak position is observed. As a result of this, there will be no other sources to produce Cu_K photons even increasing the accelerating voltage. The energy leads just to increase the intensity of the inflection point (due to the increase of intensity profile), as well as an enlargement in the peak distribution (the degradation of the X-ray resolution).



CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

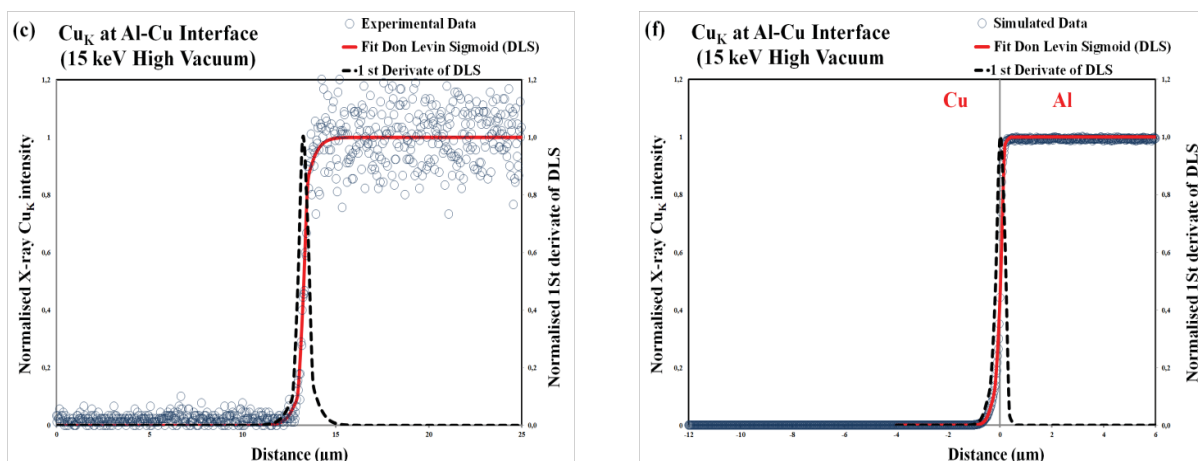
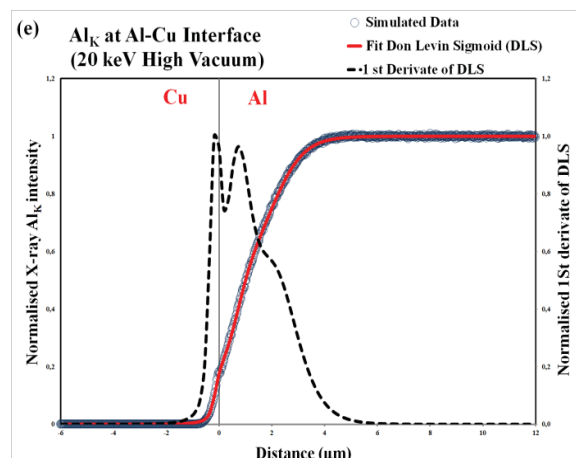
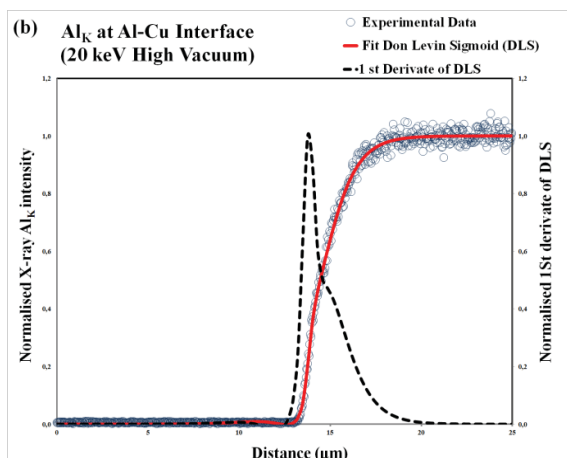
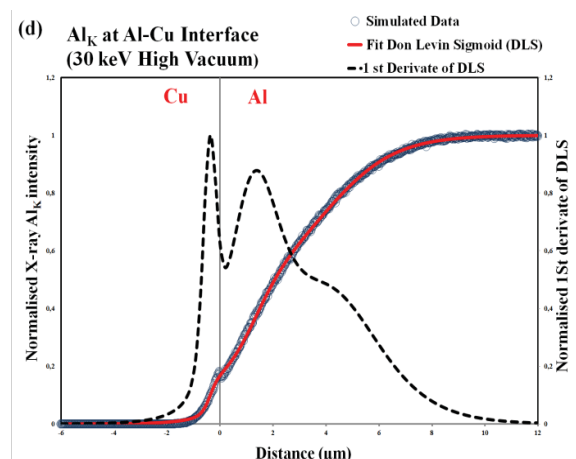
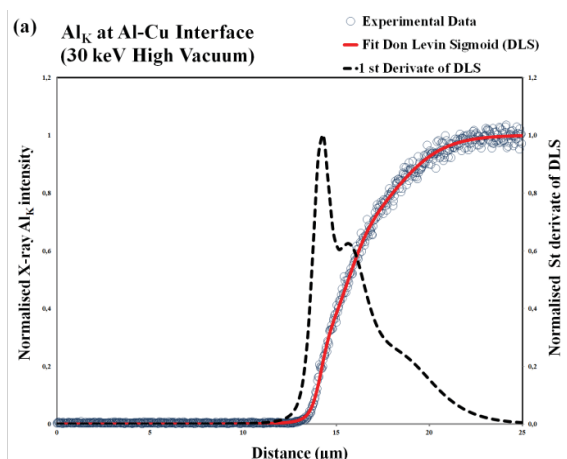


Fig 7: High-vacuum EDS profiles of the Cu_K line at the interface Al/Cu. (a, b, c): Experimental EDS profiles for the energies 30, 20 and 10 keV. (d, e, f): Simulated EDS profiles for the energies 30, 20 and 10 keV. Blue circles are the raw data. Red continues line is the fit of raw data with the “Don Levin sigmoid” function. The black dashed line is 1st derivate of the “Don Levin Sigmoid” function. .

The interpretation of the results concerning the Al_K EDS profiles is a little bit more complicated. The differences existing between the simulated and experimental results of the curves shape of the first derivative is related to the lack of sufficient analysis points on Al_K experimental EDS profile, but generally, they all agree on shape. The curve shape of the first derivative Al_K EDS profiles shows that there is more than one peak (Fig. 8). This is also confirmed by the curve shape of the second derivative which is null at the maximum of these peaks (not presented here). This is really important information not only to know the number of the inflection points on the EDS profile, but also to determine the parameters that can influence the emission volume with quantitative measurements. In this case, the primary characteristic Cu_K photons allow the production of the secondary fluorescence of Al_K photons. So, the emission of Al_K X-ray photons at the interface Al/Cu depends on the primary characteristic Cu_K volume and the Bremsstrahlung volume. These two sources producing the Al_K photons are clearly viewed by the presence of two peaks on the curves of the first derivative Al_K EDS profiles. For example, on the Al_K EDS profile obtained at $E = 30$ keV (Fig. 8a and 8d) there are two inflection points. The first inflection point is at about $0.365 \mu\text{m}$ before the interface, the second is about $1.455 \mu\text{m}$ after the interface. For the Al_K EDS profile obtained at $E = 20$ keV (Fig. 8b and 8e) the first is about $0.181 \mu\text{m}$ before the interface and the second is about $0.727 \mu\text{m}$ after the interface. Finally, at $E = 10$ keV (Fig. 8c and 8f) we found $0.02 \mu\text{m}$ before interface and $0.222 \mu\text{m}$ after interface. The explanation of these results is based on the volume of the source that can produce the Al_K photons. The Bremsstrahlung is the first source that can pass through the interface to produce Al_K photons

CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

(because of its larger interaction volume) then the primary characteristic Cu_K volume. The inflection point before the interface indicates the transition between two different sources producing the primary characteristic Al_K . The first source is the Bremsstrahlung and the second is both primary characteristic Cu_K and Bremsstrahlung while the inflection point after the interface present the limit of the primary characteristic Cu_K effects within aluminium. Based on this definition, the interfacial resolution due to the Cu_K emission volume at the interface Al/Cu can be easily evaluated by measuring the distance between this two inflection points. Also, lowering the electron beam energy means that, the interfacial resolution will be reduced especially the interfacial resolution of the Cu_K emission volume. The experimental and simulated results prove the diminution of the distance between two peaks with energy. This characteristic provides us useful information about the interference of several sources that influence the emission volume. In fact, the absorption and the fluorescence phenomena play an important role on changing the form of the Al_K EDS profile.



CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

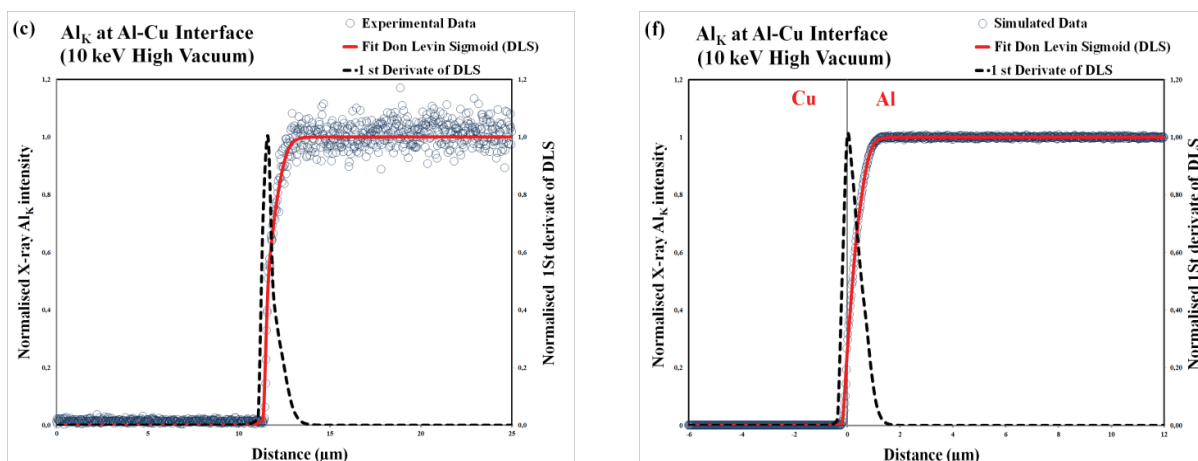


Fig 8: High-vacuum EDS profiles of the Al_K line at the interface Al/Cu. (a, b, c): Experimental EDS profiles for the energies 30, 20 and 10 keV. (d, e, f): Simulated EDS profiles for the energies 30, 20 and 10 keV. Blue circles are the raw data. Red continues line is the fit of raw data with the “Don Levin sigmoid” function. The black dashed line is 1st derivate of the “Don Levin Sigmoid” function. .

IV.1.5.5) The lateral X-ray interfacial resolution under low-vacuum mode

Up to now, we have focused our comparison on the X-ray microanalysis lateral resolution obtained at high-vacuum mode. The agreement between experiment and simulation results was found to be fairly good. In the next, it is necessary to study the effect of the low-vacuum experimental conditions over a wide range of operating parameters on the X-ray microanalysis lateral resolution. To do it, we employed the same kind of material and the same test described in the section (1). The influence of the experimental parameters as the e-beam energy, pressure and the nature of the gas were investigated. The gases used thereby are water vapour and helium using a range of pressures (0.1, 0.5, 1, 2 and 3 Torr) and a range of energies (10, 15, 20, 25 and 30 keV). To avoid cluttering the present chapter, we don't provide here the results obtained from the low-vacuum Cu_K EDS profiles. This section would benefit from only the results of the low-vacuum Al_K EDS profiles which demonstrate a useful comparison concerning the impact of all the factors that can affect the lateral resolution as the secondary fluorescence. A rapid visual observation of all Al_K low-vacuum EDS profiles indicates that under extremely low pressures with high energies the EDS profiles have a sigmoidal shape as well as those acquired in high-vacuum mode. In the opposite case, the sigmoid shape become flatter and enlarges. The enlargement is more pronounced if the water vapour gas is used. This visual comparison becomes much more efficient when taking into account the behaviour of the 1st derivative of the DLS function. In fact, investigating the number of peaks and their positions against the distance to the interface will be a good

CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

example to show the effect of changing experimental conditions on the X-ray interfacial resolution. For this reason the raw data of the EDS profiles was the subject of treatment and analysis following the same manner as seen in the high-vacuum mode. In practice, it was not possible to obtain a full EDS profile at low-vacuum experimental conditions without losing the sigmoid shape. In order to avoid overfitting, additional helpful conditions were imposed to the fitting procedures of the “Don Levin Sigmoid” function. That implies first access to the constant values of the top and bottom fit plateau of the DLS function. The constraints that can be imposed during the fitting are the both fixed values of the EDS profile intensity (I_{\max} and I_{\min}). The sum of the constant parameters a_1 , a_2 and a_3 in the DLS equation is considered as the top fit value I_{\max} while the bottom fit value I_{\min} (which is always equal to zero) can be obtained if the constant parameters c_1 , c_2 and c_3 are imposed to be inferior to zero. This can be applied with the condition of the EDS profile direction is from the false photons “left” to the true photons “right”. Note that the average intensity value of the three Al_K line-scans obtained without interface was set to be the I_{\max} value.

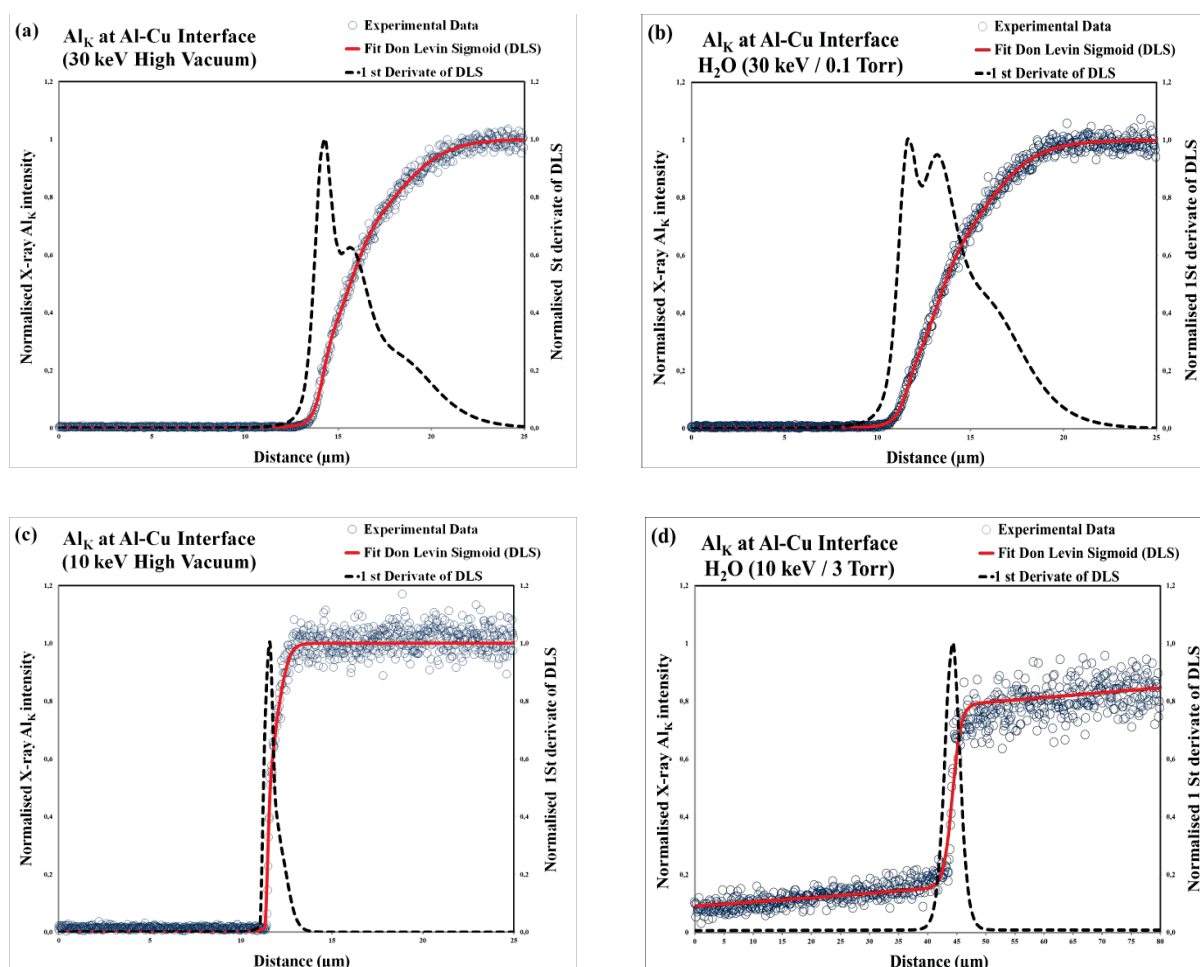


Fig 9: Experimental EDS profiles of Al_K line at the interface Al/Cu. **(a):** High-vacuum mode with $E = 30$ keV. **(b):** Low-vacuum mode (H_2O) with $E = 30$ keV and $P = 0.1$ Torr. **(c):** High-vacuum mode with $E =$

CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

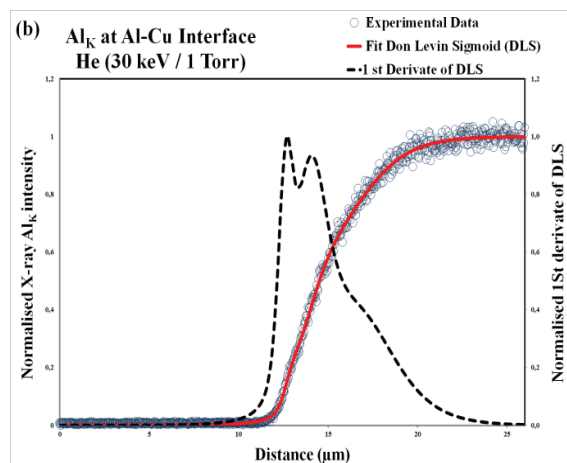
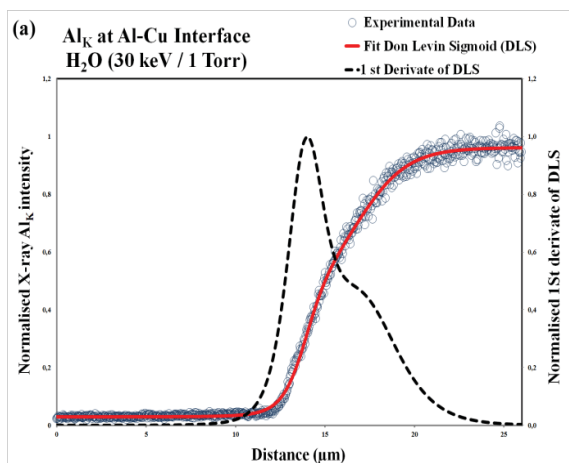
10 keV. (d): Low-vacuum mode (H₂O) with E = 10 keV and P = 3 Torr. Blue circles are the raw data. Red continues line is the fit of raw data with the “Don Levin sigmoid” function. The black dashed line is 1st derivate of the “Don Levin Sigmoid” function. .

Some accurately fitted Al_K EDS profiles with a constrained DLS function are presented in the Figure 9 and Figure 10. There is a strong similarity between the low-vacuum EDS profiles obtained at the extreme experimental conditions of low pressures and high energies with that of the correspondent high-vacuum EDS profiles obtained at the same energy. The DLS 1st derivative curves of the low-vacuum EDS profiles (at low pressures and high energies) reveals the existence of two Gaussian peaks for water vapour and helium gas. This can be seen in the example shown in the figure 9a (high vacuum with E = 30 keV) and in the figure 9b (water vapour with E = 30 keV and P = 0.1 Torr) where the two Gaussian peaks are clearly distinguishable. Furthermore, the width distribution for both kinds of EDS profiles is almost the same. The obvious reason for this similarity is related to the neglected impact of the e-beam skirt on the EDS profiles. The high vacuum-interaction volume within the two materials is not modified. Although, the comparison between the low-vacuum EDS profiles obtained at the extreme experimental conditions of high pressures and low energies with that of the correspondent high-vacuum EDS profiles reveals a significant difference in the width distribution especially for water vapour and less for the helium gas. In the figure 9d (water vapour with E = 10 keV and P = 3 Torr) the width distribution of the low-vacuum EDS profile is much more larger than that observed for the high vacuum EDS profile in the figure 9c (E = 10 keV). These results demonstrate how the e-beam skirt modifies the shape of the EDS profile and then the X-ray lateral resolution. The existence of only one visible peak in the DLS 1st derivative curve of these types of low-vacuum EDS profiles is in fact quite normal. The energy applied for high and low vacuum (E = 10 keV) is note able to produce sufficient Cu_K photons and then only the Bremsstrahlung volume created by both the primary e-beam and the e-beam skirt the can affect the X-ray lateral resolution.

Another important observation is that the distance between the two Gaussian peaks was found to be significantly reduced (or even disappeared) due to the evolution of the experimental conditions towards high pressures, high gas atomic number and low energies. It was shown before in high-vacuum mode the dependence of the distance between the two peaks (in the Al_K DLS 1st derivative curve) on the e- beam energy. If this later is decreased, this distance becomes less noticeable or less important until it disappears completely (also the second peak will be increased to approach the first peak height and then disappear).

CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

Logically, the same thing can happen if the low-vacuum experimental EDS profiles are acquired at low energies. It is observed when comparing the figure 10a with the figure 10c for water vapour gas (or the figure 10b with the figure 10d for helium gas) that the second peak has completely disappeared when passing from the energy of 30 keV to the energy of 10 keV at the same pressure and with the same gas. At low energies (at which the Cu_K photons aren't sufficiently produced), the increase of the other low-vacuum experimental parameters as the pressure and the gas atomic number lead only to reshape asymptotically the EDS profile. On the other hand, changing the gas type at a fixed pressure and with a fixed high energy (able to produce Cu_K photons) will demonstrate the role of increasing the gas atomic number on the EDS profile. The results showed that the gas with higher atomic number as the water vapour has the greatest impact on the EDS profile compared to the gas with lower atomic number in agreement with (Khouchaf et al., 2011). In the figure 10.a (water vapour with $E = 30$ keV and $P = 1$ Torr) and in the figure 10.b (Helium with $E = 30$ keV and $P = 1$ Torr) we can see clearly the difference in the distance between the two Gaussian peaks of each gas accompanied by different width distribution. The impact of the gas pressure (with a fixed gas type and a fixed high energy) results in a major change of the EDS profile at elevated gas pressure.



CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

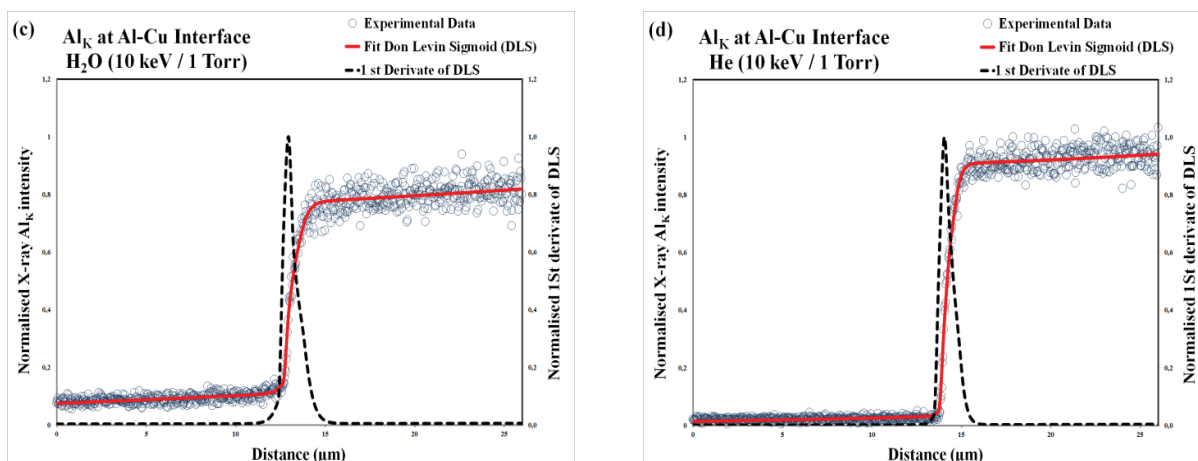


Fig 10: Experimental EDS profiles of Al_K line at the interface Al/Cu. (a): Low-vacuum mode (H₂O) with E= 30 keV and P = 1 Torr. (b): Low-vacuum mode (He) with E= 30 keV and P = 1 Torr. (c): Low-vacuum mode (H₂O) with E= 10 keV and P = 1 Torr. (d): Low-vacuum mode (He) with E= 10 keV and P = 1 Torr. Blue circles are the raw data. Red continues line is the fit of raw data with the “Don Levin sigmoid” function. The black dashed line is 1st derivate of the “Don Levin Sigmoid” function. .

This behaviour of low-vacuum DLS 1st derivative curves can be understood in terms of electron beam-gas scattering above the sample surface. In a mode similar to the arguments used to explain the behaviour of the high-vacuum DLS 1st derivative curves, where the change of the distance between two Gaussian peaks with varying the e-beam energy is related to the change on the lateral extent of the interfacial Cu_K emission volume at the interface Al/Cu. Because, the Cu_K emission volume depends entirely on the interaction volume created by the primary e-beam. The reduction of the interaction volume size by decreasing the e-beam energy leads directly to the reduction of the size of the Cu_K emission volume, in turn diminishing the distance between two Gaussian peaks. This diminution is characterised by a gradual increase in the second peak height with a gradual decrease in the distance between the summits of the two peaks (until merging the two peaks at the interface). In the case of the presence of a gaseous environment in the VP-SEM, the primary electron beam profile can be divided into two fractions ([Khouchaf and Verstraete, 2004](#)): 1) Un-scattered beam, which retains the same distribution profile and a priori the same diameter as the original electron probe. 2) Scattered beam distributed around the primary electron beam to forms what is known as the “beam skirting”. Based on this definition, the degradation of the X-ray interfacial resolution in the low-vacuum experimental conditions can be easily explained. It seems that “after multiple scattering events of the primary electrons by the medium gas” the e-beam skirt radius can be larger than the e-beam interaction volume. In this situation, the size of the interaction volume created by both scattered (skirt) and un-scattered beam fraction

CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

will be modified. This new interaction volume that can be called the low-vacuum interaction volume will probably have a flatter shape especially if the skirt intensity and not only the skirt radius exceed largely the interaction volume created by only the un-scattered fraction. Accordingly, the resultant sizes of the Cu_K emission volume and the Bremsstrahlung volume will have the identical shape of the low-vacuum interaction volume. For this reason, at high energies (more than the overvoltage energy of the Cu_K line) the impact of the low-vacuum Cu_K emission volume on the EDS profile will be high. This impact can be assessed by the presence of two Gaussian peaks on low-vacuum DLS 1st derivative curves. The evolution of the experimental parameters towards the high pressure or the high atomic number of gas leads to change the sigmoidal shape of the EDS profile and therefore the distance between the two Gaussian peaks on the DLS 1st derivative curves. This latter (unlike in the case of high-vacuum mode) is characterised by a gradual decrease in the second peak height with a gradual increase in the distance between the summits of the two peaks (until the disappearance of the second peak). At low energies (less than the overvoltage energy of the Cu_K line) the impact of the low-vacuum Cu_K emission volume on the EDS profile will be minimal or non-existent. Then, the EDS profile will be asymptotically bounded by the low-vacuum interaction volume “Bremsstrahlung volume”.

IV.1.5.6) The impact of the “Skirt” on the X-ray microanalysis lateral resolution

As a consequence of the electron beam spreading within the sample, the X-rays photons can emerge at a significant distance from the electron beam impact. The degradation degree of the X-ray lateral resolution can be evaluated by measuring this distance with different experimental conditions. For purposes of estimation, the simplest and most common method is to measure the interfacial distance (D_{INT}) of the EDS profile. All the results presented previously concerning the measure of the Al_K interfacial resolution (D_{INT}) at the Al/Cu interface were obtained using the experimental conditions of the high-vacuum mode. In this section, the D_{INT} of the Al_K line was calculated using the experimental conditions of the low-vacuum mode. The results regarding the evolution of the D_{INT} from the high-vacuum to low-vacuum mode obtained by varying the energy at a fixed pressure are reported in the figure 11. In the same manner of comparison, the results reported in the figure 12 shows the evolution of the two data types of the D_{INT} values obtained by varying the pressure at a fixed energy.

In general, it appears that, combining the highest energies, the lowest pressures and the lowest gas atomic number gives the lowest values of the D_{INT} of the Al_K EDS profiles. In

CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

order to determine at which energy or pressure the low-vacuum D_{INT} values become significant and then the X-ray lateral resolution will be degraded, we should consider the correspondent high-vacuum D_{INT} values as the best possible X-ray resolution that can be reached in the EDS analysis. Following the D_{INT} values as a function of the pressure at a fixed energy show that the discrepancies between the two data types of the D_{INT} values could disappear gradually only above certain thresholds of energy. For the helium gas, there are no discrepancies between the high-vacuum and low-vacuum D_{INT} values for the three pressures 0.1, 0.5 and 1 Torr (Figures 11.b). Some discrepancies will appear at the pressure of 2 Torr for the energies less than 15 keV and at the pressure of 3 Torr for the energies less than 20 keV. In the case of water vapour gas, large and clear discrepancies are quite remarkable between the high-vacuum and low-vacuum D_{INT} values (Figures 11.a). Except at the pressure of 0.1 Torr for all the range of energies used and also at the pressures of 0.5 and 1 Torr for the energy of 30 keV.

As can be expected, following the D_{INT} values as a function of the pressure at a fixed energy show that the two data types of the D_{INT} values could differ gradually only above certain thresholds of pressure. Indeed, for each accelerating voltage, there is a range of pressure that might allow to the obtained low-vacuum EDS profiles to have the same width distribution with their correspondent high-vacuum EDS profiles. In the example of helium gas, this range of pressure is extended until 3 Torr for the energies of 30, 25, 20 keV (Figures 12.f, 12.g, 12.h). The threshold pressure values in the energies of 15 keV and 10 keV are 2 Torr and 1 Torr respectively (Figures 12.i and 12.j). For the case of water vapour gas, the only range of pressure is below 1 Torr for the energy of 30 keV (Figure 12.a). Whilst, the lowest pressure of 0.1 Torr is considered as the threshold pressure value for the energies less than the energy of $E = 30$ keV (Figures 12.b, 12.c, 12.d, 12.e).

CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

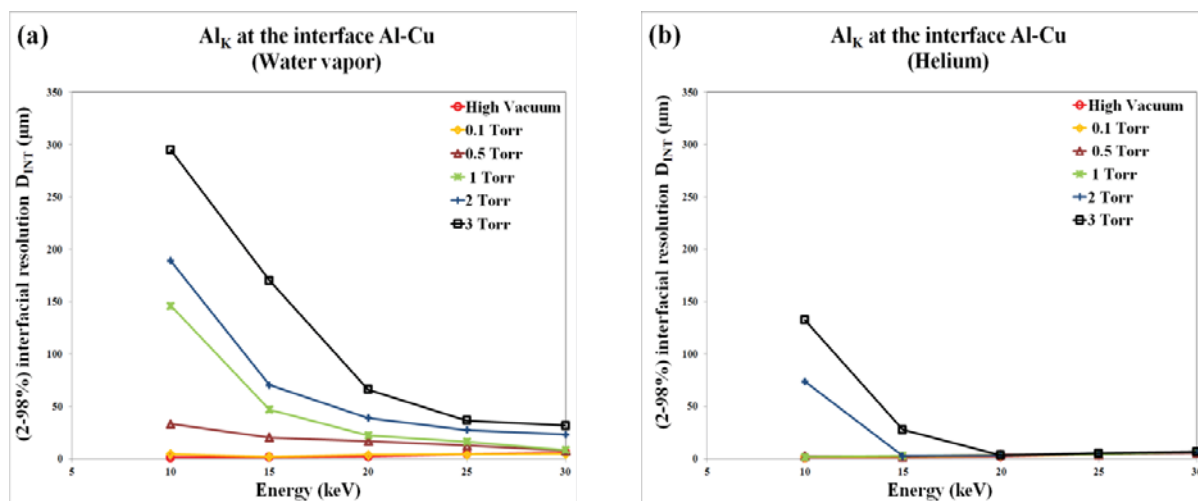


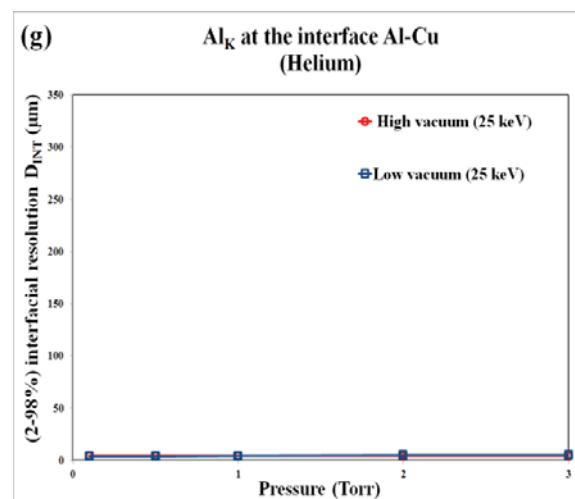
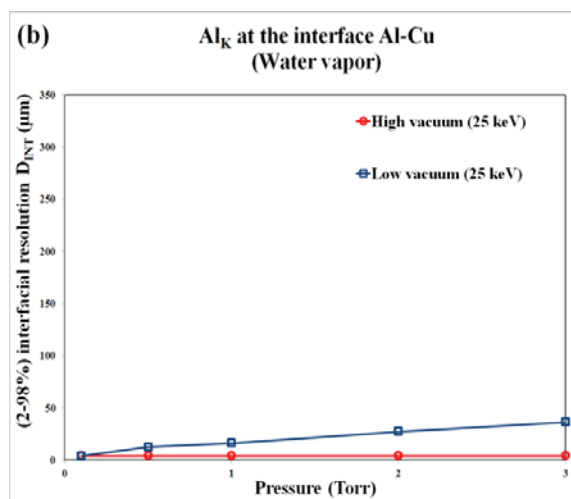
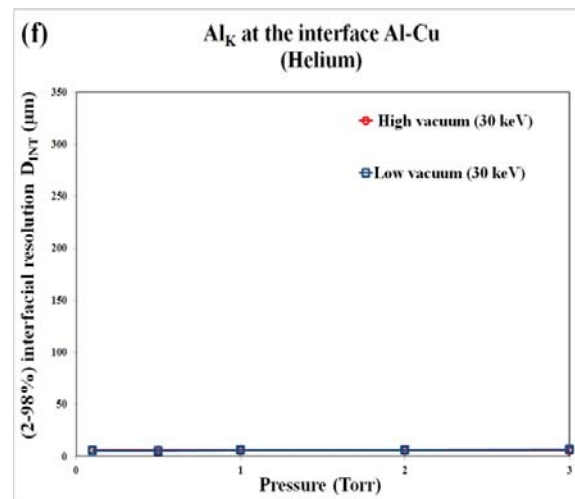
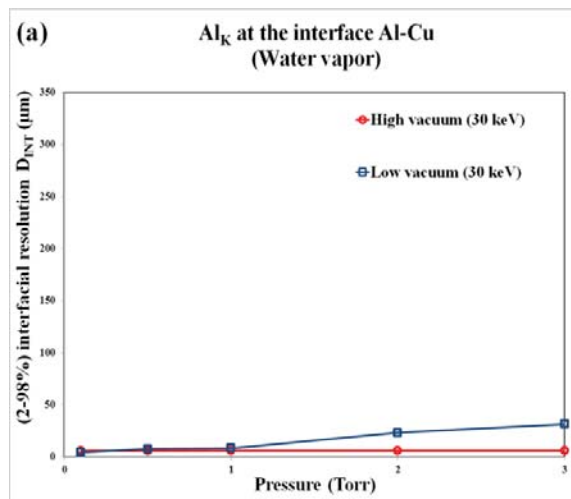
Fig 11: The evolution of the 2-98% X-ray interfacial resolution (D_{INT}) of the Al_K line as function of the E-beam energy. The results obtained at high-vacuum were compared to the results obtained at low-vacuum mode with the pressures 0.1, 0.5, 1, 2 and 3 Torr. (a) Water vapour. (b) Helium

The study of the X-ray lateral resolution in the VP-SEM gaseous environment as function of the EDS interfacial distance (D_{INT}) seems to be an excellent approach. It confirms, once again, that the useful e-beam diameter can be practically constant until certain experimental parameters (thresholds). This does, however, not mean that the skirt radius is constant despite the evolution of the experimental conditions toward the low-vacuum mode. In this case, the skirt radius is independent from the EDS interfacial distance as long as the diameter of the high-vacuum interaction volume is an order of magnitude greater than the diameter of the skirt. To further clarify the behaviour of the low-vacuum D_{INT} values as function of the energy, pressure and gas atomic number, we refer to the e-beam interaction created during analysis. In fact, the e-beam skirt will be the only factor that may influence the results of the low-vacuum D_{INT} values. If the skirt diameter exceeds the size of the high-vacuum interaction volume, the new size of the low-vacuum interaction volume resultant will necessarily be larger. Consequently, the width distribution of the EDS profile acquired in low-vacuum mode will be increased and therefore the X-ray lateral resolution will be degraded. Note that, this procedure allowed us to define only the concept of the X-ray lateral resolution limit which depends on the new e-beam interaction volume created by both scattered and unscattered fraction of the e-beam.

Comparing the low-vacuum D_{INT} values versus their corresponding high-vacuum D_{INT} values will help the analyst to know if the X-ray lateral resolution is degraded or not. This technique should be used in order to avoid the detrimental effect of the low-vacuum experimental conditions chosen for the X-ray microanalysis. Our previous approach proposed to obtain the

CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

best possible X-ray resolution in the case of point-analysis mode was based on respecting the following condition: the radiuses of the e-beam interaction volume and e-beam skirt should be within the analysed area. If the size of the e-beam interaction volume is larger than the size of the analysed area, the e-beam skirt radius should not exceed the radius of the e-beam interaction volume. This is not the same in the case of the line-scan analysis mode where the adjacent materials will have two different sizes of the e-beam interaction volume. As mentioned above, the easy way for keeping the best possible X-ray resolution of the VP-SEM line-scan mode is to compare the low-vacuum D_{INT} values versus their correspondent high-vacuum D_{INT} values. If there is no significant difference between the two D_{INT} values, the interfacial X-ray lateral resolution is not degraded.



CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

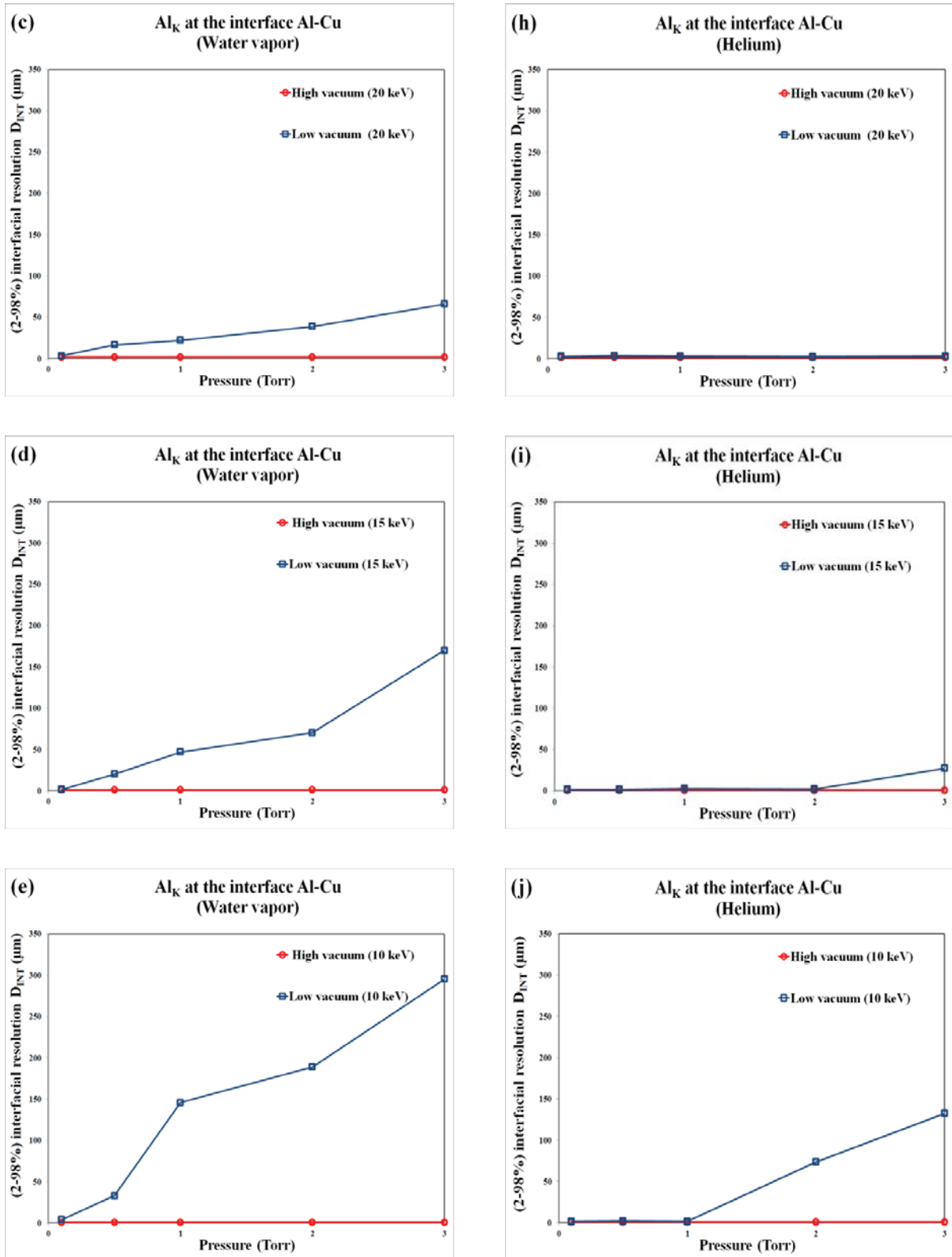


Fig 12: The evolution of the 2-98% X-ray interfacial resolution (D_{INT}) of the Al_K line as function of the gas pressure. The results obtained in high-vacuum were compared to the results obtained in low-vacuum mode with the energies 10, 15, 20, 25 and 30 keV. (a, b, c, d, e): for water vapour. (f, g, h, i, j): for Helium gas.

CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

IV.1.6) Conclusion:

The main aim of the experiment and simulated results discussed above was to seek comprehensive information about the evolution of the lateral X-ray interfacial resolution via the acquired EDS profiles in the VP-SEM. We have focused on describing and evaluating the change in the shape of the EDS profiles for both high-vacuum and low-vacuum modes. The first part was concerned with the case of the interaction volume impact on the EDS profiles in the high-vacuum mode. Although the interaction volume is a well-known phenomenon in SEM, its impact on EDS profile is, in most of the cases, neglected as this analysis was used on materials of around hundred micrometres. But for sub-micrometre and nano-composites, it can't be neglected anymore. Until now, no accurate experimental tool exists to take into account its impact on the X-ray lateral resolution especially if this latter is influenced by the phenomenon of the absorption and secondary fluorescence at the interface. To succeed in, many experimental profiles were acquired on the interface composed of materials with different interaction volume size (aluminium and copper). Then, comparisons were done with the Monte-Carlo simulation of the EDS profiles, the Monte-Carlo simulation of the interaction volume without interface (to extract the emissions volume radius) and the empiric models of Barkshire et al ([Barkshire et al., 2000](#)). Simultaneously, a reflection was done to define the most accurate method to measure the interfacial distance (D_{INT}) from the methods proposed in the literature. Finally, a mathematical function "Don Levin sigmoid" was found and tested to fit all the simulated and experimental EDS profiles. Thanks to this procedure, the precision on measuring the X-ray lateral resolution at the interface is greatly improved. Further, the curve properties of the first derivative "Don Levin sigmoid" function gives useful additional information about the mutual interaction happening near the interface. The Gaussian peak (s) on the DLS 1st derivative curve indicate(s) the existence of an inflection point (s) on the EDS profile curve which, in turn, present(s) the transition between two kinds of source producing the X-rays photons. Based on this, quantitative measurements of the extent of the interfacial emission volume with energy at the interface become possible. The second part was focused on the study of the e-beam skirt impact on the EDS profiles in low-vacuum mode. Many low-vacuum experimental profiles were acquired with the same conditions of those used for high-vacuum mode. The impact of different gases were studied (H_2O , He) on a large range of pressure. Comparison with the high-vacuum EDS profiles was done and has enabled us to deduce the specific impact of the e-beam skirt on the shape of the EDS profiles. The mathematical fit by the "Don Levin sigmoid" function was then adapted to

CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

the low-vacuum characteristics and allows now to obtain an accurate X-ray lateral resolution measurement at the interface. The evolution of the Gaussian peaks on the DLS 1st derivative curve with low-vacuum experimental conditions lead to follow the change on the extent of the interfacial emission volume. Unlike in the case of the high-vacuum mode, the lateral resolution of the X-ray signal in the VP-SEM is mainly the results of two indissociable components: the interaction volume created by the unscattered fraction of the e-beam and the interaction volume created by the scattered fraction of the e-beam (skirt).

The effectiveness of this method is demonstrated by its ability to quantify the contribution of all the factors affecting the X-ray lateral resolution in the VP-SEM. Furthermore, it is a valuable asset to determine if the low-vacuum experimental conditions used for the X-ray microanalysis can degrade the lateral resolution or no. The prospect for the near future is to propose a new method for optimising the X-ray interfacial resolution even combining high pressures with low energies. The proposed methodology will be based on removing the skirt impact from the low-vacuum EDS profiles. In order to achieve this, only the intensity of the EDS profile resultant from the contribution of the non-deflected e-beam will be taken into account. Then, the interaction volume created by the unscattered fraction e-beam will be the sole parameter used to generate the corrected low-vacuum EDS profile.

CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

IV.1.7) References:

Arnould, O., Hild, F., 2003. Specific effects and deconvolution in submicrometre EPMA: application to binary diffusion. *X-Ray Spectrometry* 32, 345-362.

Arnoult, C., Di Martino, J., Khouchaf, L., Toniazzo, V., Ruch, D., 2011. Pressure and scattering regime influence on the EDS profile resolution at a composite interface in environmental SEM. *Micron* 42, 877-883.

Barkshire, I., Karduck, P., Rehbach, W.P., Richter, S., 2000. High-spatial-resolution low-energy electron beam X-ray microanalysis. *Mikrochimica Acta* 132, 113-128.

Berre, J.-F.L., Robertson, K., Gauvin, R., Demopoulos, G., 2006. Performance of X-ray Microanalysis in the Variable Pressure or Environmental Scanning Electron Microscope. *Microscopy and Microanalysis* 12, 1492-1493.

Bilde-Sorenson, J., Appel, C.C., 1997. X-ray Spectrometry in ESEM and LVSEM: Corrections for Beam Skirt Effects. abstracts of 49th meeting of the Scandinavian Society for Electron Microscopy and Microanalysis A. R. Tholen, ed., Svenska Tryck I, Goteborg, Sweden.

Carlton, R.A., 1996. An examination of the effects of electron beam broadening on particle x-ray microanalysis in the environmental scanning electron microscope. *Scanning* 18, 166.

Casnati, E., Tartari, A., Baraldi, C., 1982. An empirical approach to K-shell ionisation cross section by electrons. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* 15, 155.

Castaing, R., 1960. *Electron Probe Microanalysis*, pp. 317-386.

Danilatos, G., 1994a. Environmental scanning electron microscopy and microanalysis. *Mikrochimica Acta* 114-115, 143-155.

Danilatos, G.D., 1988. *Foundations of environmental scanning electron microscopy*. Academic Press, New York, NY, ETATS-UNIS.

Danilatos, G.D., 1990e. Equations of charge distribution in the environmental scanning electron microscope (ESEM). *Scanning Microscopy* 4, 799-823.

Danilatos, G.D., 1991. Review and outline of environmental SEM at present. *Journal of Microscopy* 162, 391-402.

Doehne, E., 1997. A new correction method for high-resolution energy-dispersive x-ray analyses in the environmental scanning electron microscope. *Scanning* 19, 75-78.

Durkin, R., Shah, J.S., 1993. Amplification and noise in high-pressure scanning electron microscopy. *Journal of Microscopy* 169, 33-51.

Faulkner, R.G., Little, E.A., Adetunji, G.J., 1990. Comparative STEM and FEGSTEM analysis of grain boundaries in steels. *Materials Characterization* 25, 83-97.

CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

Gauvin, R., 1999. Some theoretical considerations on X-ray microanalysis in the environmental or variable pressure scanning electron microscope. *Scanning* 21, 388-393.

Gauvin, R., Robertson, K., Horny, P., Elwazri, A., Yue, S., 2006. Materials characterization using high-resolution scanning-electron microscopy and x-ray microanalysis. *JOM* 58, 20-26.

Gilpin, C., Sigeo, D.C., 1995. X-ray microanalysis of wet biological specimens in the environmental scanning electron microscope. 1. Reduction of specimen distance under different atmospheric conditions. *Journal of Microscopy* 179, 22-28.

Goldstein, J., 2003a. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Kluwer Academic Pub.

Hovington, P., Drouin, D., Gauvin, R., 1997. CASINO: A new monte carlo code in C language for electron beam interaction —part I: Description of the program. *Scanning* 19, 1-14.

Joy, D.C., Luo, S., 1989. An empirical stopping power relationship for low-energy electrons. *Scanning* 11, 176-180.

Khouchaf, L., 2012b. V. Kazmiruk (Ed.), *Gaseous Scanning Electron Microscope (GSEM): Applications and Improvement*, *Scanning Electron Microscopy*, 978-953-51-0092-8, InTech, Croatia (2012) Available from: <http://www.intechopen.com/books/scanning-electron-microscopy/variable-pressure-and-environmental-sem-vp-sem-applications-and-improvement->.

Khouchaf, L., Boinski, F., 2007. Environmental Scanning Electron Microscope study of SiO₂ heterogeneous material with helium and water vapor. *Vacuum* 81, 599-603.

Khouchaf, L., Mathieu, C., Kadoun, A.-E.-D., 2011. Microanalysis results with low Z gas inside environmental SEM. *Vacuum* 86, 62-65.

Khouchaf, L., Verstraete, J., 2002. X-ray microanalysis in the environmental scanning electron microscope (ESEM): Small size particles analysis limits. *Journal De Physique. IV* : JP 12, 341-346.

Khouchaf, L., Verstraete, J., 2004. Electron scattering by gas in the Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM): Effects on the image quality and on the X-ray microanalysis. *Journal De Physique. IV* : JP 118, 237-243.

Kirschner, J., 1977. On the influence of backscattered electrons on the lateral resolution in scanning auger microscopy. *Appl. Phys.* 14, 351-354.

Llovet, X., Pinard, P.T., Donovan, J.J., Salvat, F., 2012. Secondary fluorescence in electron probe microanalysis of material couples. *Journal of Physics D: Applied Physics* 45, 225301.

Mansfield, J.F., 2000. X-Ray Microanalysis in the Environmental SEM: A Challenge or a Contradiction? *Microchimica Acta* 132, 137-143.

Mathieu, C., 1998. B} Effects of electron-beam/gas interactions on X-ray microanalysis in the variable pressure SEM. *Mikrochimica Acta* 15, 295-300.

CHAPITRE IV : LA RÉOLUTION SPATIALE EN MODE D'ANALYSE LINE-SCAN

Michael, J.R., Williams, D.B., 1987. A consistent definition of probe size and spatial resolution in the analytical electron microscope. *Journal of Microscopy* 147, 289-303.

Moncrieff, D.A., Robinson, V.N.E., Harris, L.B., 1978. Charge neutralisation of insulating surfaces in the SEM by gas ionisation. *Journal of Physics D: Applied Physics* 11, 2315-2325.

Newbury, D.E., 2002. X-ray microanalysis in the variable pressure (environmental) scanning electron microscope. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 107, 567-603.

Reed, S.J.B., 1997. *ELECTRON MICROPROBE ANALYSIS*. 2nd edition. Cambridge University Press.

Reimer, L., Gilde, H., Sommer, K.H., 1970. The Broadening of an Electron Beam (17-1200 KeV) by Multiple Scattering (Die Verbreiterung Eines Elektronenstrahles)17-1200 KeV. *DURCH MEHRFACHSTREUUNG* 30, 590-605.

Stokes, D., 2008. *Principles and Practice of Variable Pressure: Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)*. Wiley.

Tang, X., Joy, D.C., 2005. An experimental model of beam broadening in the variable pressure scanning electron microscope. *Scanning* 27, 293-297.

Thiel, B.L., Bache, I.C., Fletcher, A.L., Meredith, P., Donald, A.M., 1997. An improved model for gaseous amplification in the environmental SEM. *Journal of Microscopy* 187, 143-157.

Wight, S.A., 2001. Experimental data and model simulations of beam spread in the environmental scanning electron microscope. *Scanning* 23, 320-327.

Williams, B., D., Michael, R., J., Goldstein, I., J., Romig, D., A., 1992. Definition of the spatial resolution of X-ray microanalysis in thin foils. Elsevier, Amsterdam, PAYS-BAS.

Willich, P., Bethke, R., 1996. Practical Aspects and Applications of EPMA at Low Electron Energies, in: Benoit, D., Bresse, J.-F., Van't dack, L., Werner, H., Wernisch, J. (Eds.), *Microbeam and Nanobeam Analysis*. Springer Vienna, pp. 631-638.

Zoukel, A., Khouchaf, L., Arnoult, C., Di Martino, J., Ruch, D., 2013a. A new approach to reach the best resolution of X-ray microanalysis in the variable pressure SEM. *Micron* 46, 12-21.

Zoukel, A., Khouchaf, L., Di Martino, J., Ruch, D., 2013c. Skirting effects in the variable pressure scanning electron microscope: Limitations and improvements. *Micron* 44, 107-114.

CHAPITRE V : Synthèse des Résultats et Conclusion Générale

CHAPITRE V : Synthèse des résultats et conclusion générale

V.1) Introduction

Les efforts de Danilatos et d'autres chercheurs qui sont les pionniers du MEB à pression variable ont dû être portés non seulement sur la partie de développement de la machine (détecteurs, système de pompage, PLA, la fabrication de prototypes des MEP-PV, mais aussi sur les aspects fondamentaux et l'intérêt de l'utilisation du gaz pour l'analyse des matériaux non-conducteurs. Actuellement, les MEB à pression variable sont commercialisés à grande échelle, avec de nombreux brevets pour les systèmes de pompes, les détecteurs et même pour la géométrie de la chambre d'analyse. De nos jours le développement de la machine est bien maîtrisé. La partie fondamentale reste par contre toujours à développer, surtout si on parle des effets nuisibles engendrés lors de l'analyse des matériaux non-conducteurs par l'introduction d'une quantité de gaz dans la chambre à échantillon d'un MEB-PV. L'impact de ces effets sur la dégradation de la résolution, en imagerie électronique ou en microanalyse des rayons X, est quand même bien prouvé et décrit dans la littérature. Cependant, les méthodes proposées pour faire face à ces effets nuisibles aux analyses sont peu nombreuses et difficiles à appliquer, conduisant parfois à des résultats insatisfaisants. Le souci commun de la plupart des études publiées auparavant sur le sujet était essentiellement de mesurer l'amplitude du faisceau dévié « ce qu'on appelle le Skirt qui résulte de l'interaction élastique entre les atomes/molécules du gaz et le faisceau primaire » et comment évaluer son impact sur les analyses, en s'intéressant principalement au phénomène d'interaction entre les atomes/molécules du gaz et le faisceau d'électrons primaire. Ces études n'ont pas pris en compte la nouvelle poire d'interaction due à la présence du skirt qui est considéré comme paramètre clé pour la résolution spatiale. En nous basant sur ces raisons, notre travail s'est focalisé sur l'étude du phénomène d'interaction qui comprend tous les paramètres principaux impliqués comme les atomes/molécules du gaz, le faisceau d'électrons ainsi que l'échantillon à analyser. Les conséquences sur la dégradation de la résolution spatiale ont été évaluées. De plus, des méthodes simples et pratiques pour l'analyse en mode low-vacuum ont été

proposées. Ces méthodes nous donnent la possibilité d'évaluer l'impact du gaz sur les analyses, avec pour but ultime de garder la même résolution que celle obtenue en mode high-vacuum.

V.2) L'analyse en mode pointé dans un MEB-PV

Dans cette partie nous avons essayé de définir les conditions de fonctionnement optimales à respecter pour la microanalyse X et l'imagerie au microscope électronique à balayage à pression variable. En effet, nous établissons que la résolution spatiale optimale peut être obtenue si le diamètre de la fraction d'électrons diffusée (skirt) ne dépasse pas la taille du volume d'interaction créé par la fraction d'électrons non-diffusée. Selon les conditions imposées en microanalyse X, pour une énergie constante il y a une pression (ou plage de pressions) correspondante qui vérifie la relation R_S (le rayon du skirt) $\leq R_X$ (le rayon de la distribution latérale des rayons X), et vice-versa pour une pression constante. En imagerie électronique des électrons rétrodiffusés, les mêmes conditions étaient appliquées soit en énergie soit en pression pour respecter la relation R_S (le rayon du skirt) $\leq R_{BSE}$ (le rayon de la distribution latérale des électrons rétrodiffusés).

V.2.1) Le rayon de skirt

Plusieurs formules existent déjà dans la littérature pour calculer le rayon de skirt R_S . Le choix s'est porté sur la formule décrite par Reimer et adaptée par Danilatos.

$$R_S = \frac{364 \cdot z}{E} \cdot \left(\frac{P}{T}\right)^{1/2} \cdot L^{3/2} \quad (1)$$

À l'aide de cette formule, on peut suivre l'évolution du rayon de skirt en fonction de l'énergie et de la pression et le comparer avec le R_X ou le R_{BSE} . Le choix de l'équation (1) n'affecte pas les résultats de comparaison entre R_S et R_X (ou R_{BSE}) même si l'on travaille à des régimes autres que le régime de diffusion multiple. En effet, la définition des régimes de diffusion (section I.3.3) est seulement un schéma pour décrire l'évolution de la diffusion des électrons par le gaz en fonction de la distribution de Poisson. Il n'existe pas d'expérience qui prouve directement cette définition. D'un point de vue général, les régimes de diffusion unique, oligo et multiple existent simultanément parce que l'interaction gaz/électrons est un processus aléatoire. Tous les électrons diffusés influencent en même temps la résolution spatiale. D'autre part, les autres équations proposées par Danilatos concernant le régime unique et

oligo diffusion ne sont que des résultats issus d'un simple lissage d'une partie d'une courbe théorique. En conséquence, ils ne sont pas universels et ne peuvent pas exprimer la réalité de l'élargissement du skirt. En fait, si nous prenons la Figure 1 (Danilatos, 1988) utilisée pour le lissage, nous pouvons observer que lorsque la pression $p = 0$, le rayon du skirt ne disparaît pas.

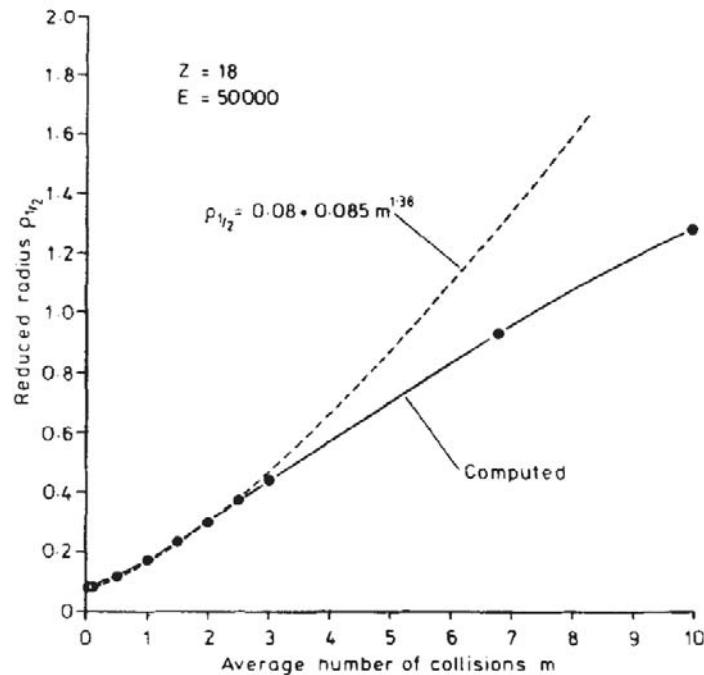


Fig. 1. Le rayon de skirt réduit ($\rho_{1/2}$) en fonction du nombre moyen de collisions m . Les points avec $m < 3$ sont lissés avec les courbes en pointillées (Danilatos, 1988).

Par contre, l'expression ci-dessous qui relie le nombre moyen de collisions m avec la pression montre le contraire :

$$m = 7.243 \times 10^{22} \frac{\sigma_t}{T} pL \quad (2)$$

De cette équation, la pression $p = 0$ implique que $m = 0$, ce qui signifie qu'il n'y a pas de collision entre les électrons incidents et le gaz. C'est à dire, la fraction du faisceau diffusé n'existe pas et le rayon de skirt est nul. Mais cela est en contradiction avec les résultats obtenus de la figure 1 qui montrent que le rayon du skirt ne disparaît pas à $m = 0$. Donc, nous pouvons conclure que la définition des régimes de diffusion n'est pas précise et le choix de l'équation (1) pour comparer R_S avec R_X (ou R_{BSE}) est acceptable.

V.2.2) La distance parcourue dans le gaz (Gas path length GPL) :

Dans ce manuscrit, nous avons essayé de garder le cas général, afin d'assurer une large applicabilité de notre approche. En effet, lorsque les électrons se déplacent entre l'ouverture de limitation de pression (PLA) et la surface de l'échantillon deux configurations peuvent être envisagées:

1. L'utilisation d'un détecteur long dans le but de réduire au minimum le phénomène de la diffusion des électrons primaires (Arnoult et al., 2011). Dans ce cas, la distance de travail (WD) est différente de la longueur du trajet de gaz (GPL). Pour notre MEB-PV « FEI Quanta 200 CFEG », le $GPL = 2\text{mm}$ est en accord avec l'utilisation d'un long détecteur comme indiqué dans le figure (2) :

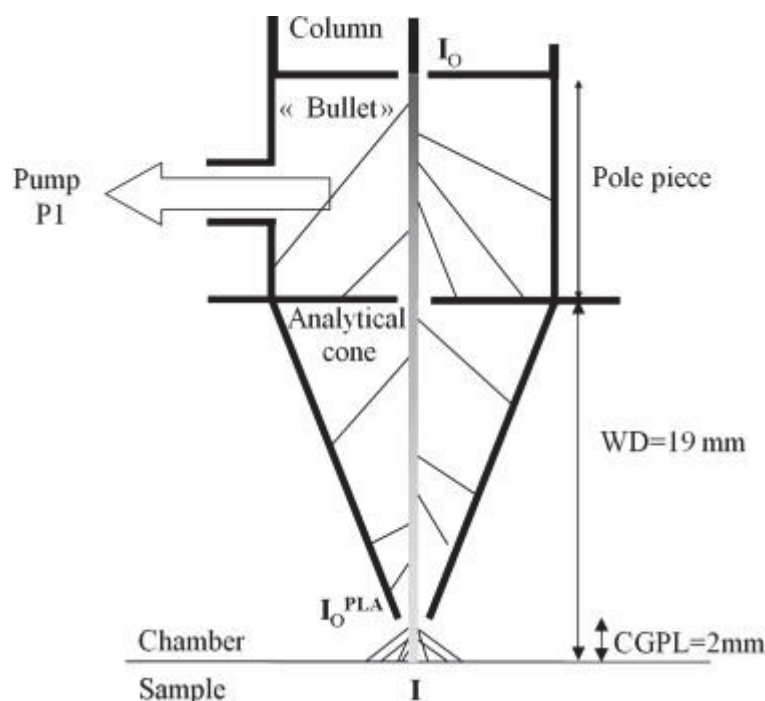


Fig. 2. Représentation schématique d'un ESEM Electro scan 2020 (Arnoult et al., 2011).

2. Si le détecteur long n'est pas utilisé entre le PLA et la surface de l'échantillon, la distance de travail est égale à la longueur du trajet de gaz ($WD = GPL$)

Nous avons utilisé la première configuration ($GPL = 2\text{mm}$), car si la longueur du trajet de gaz est courte, le rayon de skirt est forcément minimal. Par conséquent, la meilleure résolution sera obtenue dans les limites imposées par la diffusion des électrons primaires avec le gaz. En d'autres termes, l'augmentation de la longueur du trajet de gaz conduit à la

dégradation de la résolution spatiale. En plus, introduire le GPL dans l'approche comme un paramètre expérimental avec la pression et l'énergie n'a pas d'impact majeur en terme de résolution.

V.2.3) Le vrai volume d'interaction :

Pour bien évaluer l'impact du gaz sur la dégradation de la résolution spatiale, notre grande préoccupation était de déterminer comment traiter un électron diffusé par rapport à un électron primaire. En d'autre terme, comment comparer la taille du volume d'interaction créé par le faisceau diffusé (au lieu du diamètre de skirt) avec la taille du volume d'interaction créé par le faisceau non-diffusé. Prenons par exemple un électron primaire non-diffusé de 20 keV qui crée un volume d'interaction de 5 micromètres de diamètre. Considérant un autre électron diffusé qui pénètre l'échantillon à 2 micromètres loin de l'impact du faisceau primaire: son point de pénétration de l'électron diffusé est toujours à l'intérieur du volume créé par l'électron primaire. Cependant, cet électron diffusé a également la possibilité de créer un volume d'interaction de 5 micromètres qui génère des photons X loin du volume d'émission primaire. Cette problématique présente une complexité non négligeable, tout d'abord, il n'est pas possible (par l'expérience ou par la simulation) de mesurer le rayon du volume d'interaction créé par le skirt induit, qui est probablement bien supérieur au rayon du skirt primaire. Deuxièmement, toutes les expériences utilisées dans ce manuscrit ont été réalisées dans des conditions expérimentales où seulement une petite quantité des d'électrons diffusés peut dépasser le volume d'interaction créé par le faisceau non-dévié. Pour ces raisons, en mode pointé, nous avons comparé le R_S avec le R_X du volume d'interaction créé par le faisceau non-déviée en négligeant le R_X créée par le skirt. On peut voir par la suite qu'en mode line-scan il serait possible de comparer les deux volumes d'interaction obtenus en modes high-vacuum et low-vacuum.

V.2.4) L'effet de la dégradation du polymère :

Une dégradation de la résine époxy a été observée, mais uniquement dans des conditions expérimentales spécifiques. Il est très important de mentionner qu'avec ces conditions expérimentales spécifiques le volume d'interaction crée par le faisceau non dévié est supérieur à la taille de la feuille d'aluminium. Donc, avec un temps d'acquisition de 100s, le volume d'interaction qui dépasse la feuille d'aluminium va dégrader rapidement la résine époxy comme dans l'exemple de $P = 133\text{Pa}$, $E = 15\text{keV}$ et $R_{Al} = 1\mu\text{m}$ ($R_X > R_{Al}$). Par contre,

dans les conditions expérimentales de $P = 133$, $E = 15\text{keV}$ et $R_{Al} = 10\mu\text{m}$ ($R_X < R_{Al}$), la dégradation de la résine époxy n'as pas été observée. Il serait juste de noter que la diminution des photons C_K dans certains cas est due à la volatilisation de l'élément carbone de la résine époxy (Figure 3).

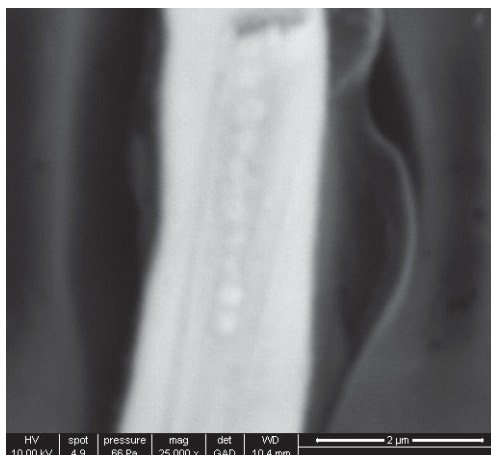


Fig. 3. La dégradation de la résine époxy due aux électrons du volume d'interaction (feuille d'aluminium de $2\mu\text{m}$ d'épaisseur).

V.2.5) L'effet de la charge négative

La raison principale d'utiliser la microanalyse X dans le MEB-PV par la technique EDS est la facilité d'examiner des échantillons non-conducteurs. La charge négative accumulée sur la surface de l'échantillon peut être neutralisée en attirant les électrons émis vers une plaque chargée positivement au-dessus de l'échantillon. Cela crée une avalanche d'électrons qui vont ioniser les atomes/molécules du gaz. Les ions positifs sont attirés vers la surface de l'échantillon pour neutraliser les charges négatives. Par conséquent, une pression de gaz particulière et un potentiel positif adéquat sont nécessaires pour créer la neutralisation requise. La pression maximale que nous avons utilisée en mode pointé est 1 Torr, ce qui peut être trop faible pour atténuer la charge de surface de certains matériaux non conducteurs. Cependant, la procédure ultime pour neutraliser la charge électrique est de former le nombre exact d'ions positifs dans le gaz. En fait, éliminer la charge négative ne dépend pas forcément de la pression du gaz, car il y a plusieurs façons de faire pour équilibrer l'excès des charges négatives avec les ions positifs sans augmenter la pression:

1) La tension du détecteur GSED (Gaseous secondary electron device) peut être ajustée pour équilibrer la quantité d'ions positifs contre la charge négative ([Carlton et al., 2004](#)).

2) Cela dépend également du produit (pression) x (distance) ou Pxd , où, lorsque la pression diminue (moins d'un 1 torr), nous pouvons augmenter la distance échantillon /électrode en proportion inverse et de maintenir une quantité équivalente entre la charge négative et les ions positifs ([Danilatos, 1993a](#)).

3) La présence d'un gaz qui possède une électronégativité élevée peut favoriser le processus d'ionisation et augmenter la quantité d'ions positifs (Mansour et al., 2009).

En outre, il y a beaucoup d'études dans la littérature qui confirment expérimentalement l'hypothèse selon laquelle une faible pression (10 à 133 Pa) en combinaison avec GPL conventionnel (tel qu'il est utilisé dans notre manuscrit) est suffisante pour éviter les analyses erronées ([Bean et al., 2009](#); [Hein et al., 2012](#)).

V.2.6) La résolution spatiale optimale

Les minimas observés sur les courbes d'évolution de l'intensité de C_K en fonction de l'énergie (Figure 4.a) représentent l'intensité nette minimale (la plus petite quantité de photons C_K) obtenus dans la gamme d'énergie (1 à 30 keV) pour chaque valeur de pression (12, 66 et 133 Pa). L'intensité minimale de photons C_K est proportionnelle au nombre d'électrons qui arrivent à exciter l'élément carbone dans la résine époxy. Ces électrons proviennent seulement parfois de la fraction d'électrons diffusé (skirt) où $R_S > R_{Al} > R_X$ comme par exemple à l'énergie $E = 5$ keV. Il est également possible qu'ils proviennent parfois seulement de la fraction non déviée d'électrons primaires via le volume d'interaction lorsque $R_X > R_{Al} > R_S$ comme par exemple à l'énergie $E = 30$ keV. C'est possible aussi qu'ils proviennent en même temps des deux fractions d'électrons (diffusée et non-diffusée) quand R_S et R_X sont supérieurs à R_{Al} .

Dans la Figure 4.b, les points d'intersection (le rayon minimal obtenu quand $R_S = R_X$) sont supérieurs au rayon de la feuille d'aluminium R_{Al} , ce qui signifie que les photons C_K sont excités à la fois par les électrons du skirt et du volume d'interaction. Cependant, la distribution des électrons à l'intérieur du skirt n'est pas homogène, où un grand pourcentage des électrons diffusés pénètre l'échantillon à proximité du faisceau d'électrons primaire et à l'intérieur de la feuille d'aluminium. En conséquence, même en changeant la pression, peu

d'électrons diffusés qui proviennent du skirt peuvent dépasser l'aluminium pour exciter le carbone. Dans ce cas, la majorité des photons C_K sont excités par le volume d'interaction créé par le faisceau non dévié. L'utilisation de l'équation (1) a permis de montrer que les résultats de la microanalyse X ne sont pas affectés de manière significative lorsque le rayon de skirt dépasse la taille du matériau d'intérêt, mais seulement si son intensité est suffisante pour exciter le matériau adjacent.

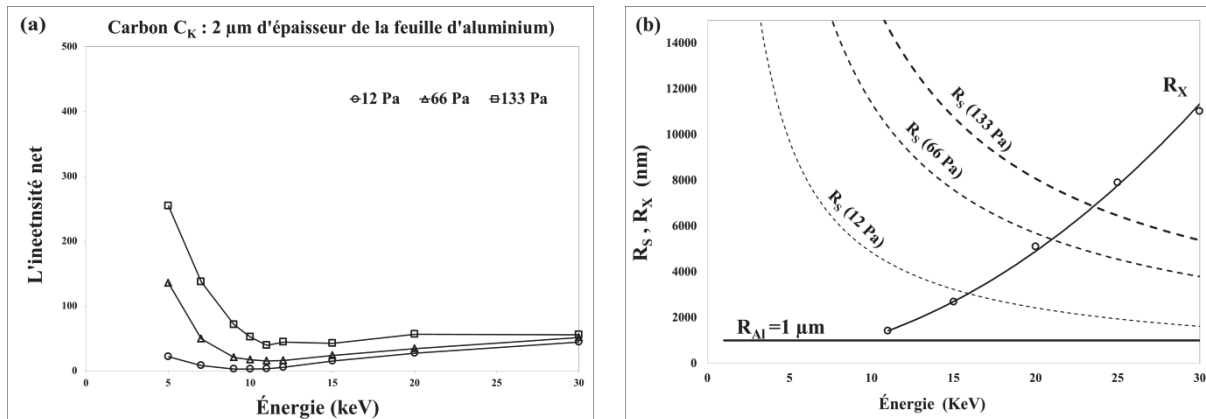


Fig. 4. Application de la stratégie (1) lorsque le faisceau d'électrons primaire est centré au milieu de la feuille d'aluminium (2 μm d'épaisseur) enrobée dans de la résine époxy. (a) Les résultats expérimentaux: Les variations de l'intensité C_K de la résine époxy en fonction de l'énergie quand la pression est fixe (12, 66 et 133 Pa). (b) les résultats simulés: la variation du rayon du skirt (R_S) et le rayon latéral des rayons X émis (R_X) de l'intensité C_K de la résine époxy en fonction de l'énergie quand la pression est fixe (12, 66 et 133 Pa).

Il est tout à fait logique que les énergies qui donnent les minimas théoriques quand $R_S = R_X$ ne correspondent pas exactement aux énergies qui donnent les intensités minimales de C_K obtenues par l'expérience. Parce que premièrement il n'y a pas de proportionnalité entre l'évolution de l'élargissement de R_S et l'évolution de l'intensité des photons C_K dans ces conditions. Cela, ça ne veut pas dire que l'équation (1) est la cause principale de cet écart. Elle est juste un support pour décrire la taille du faisceau d'électrons dévié sur la surface de l'échantillon à cause de la présence d'une atmosphère gazeuse. Mais, l'évolution de l'élargissement du volume d'interaction en mode low-vacuum ne suit pas l'évolution de l'élargissement du R_S . Deuxièmement, l'intensité de C_K est également influencée par le volume d'interaction des photons Al_K . Il y a en effet un phénomène de fluorescence secondaire des photons C_K par les photons Al_K qu'on ne peut pas quantifier.

V.3) L'analyse en mode line-scan dans un MEB-PV

La présence d'une atmosphère gazeuse dans le MEB-PV affecte les résultats des analyses EDS qualitatives et quantitatives, ce qui a été largement décrit dans la littérature. Cependant, peu d'études publiées concernent l'impact du gaz sur les profils EDS. Khouchaf et Boinski ([Khouchaf and Boinski, 2007](#)) ont mis en évidence que la nature du gaz influence la résolution du profil EDS. Ils ont observé qu'il y a des petites variations du profil EDS de la distribution de différents cations à l'intérieur des granulats du béton en utilisant l'hélium comme un gaz d'imagerie, ce qui ne l'est pas avec la vapeur d'eau. Ainsi, Sperandio et al ([Sperandio et al., 2010](#)) ont démontré la grande influence de la pression du gaz sur la forme du profil EDS pour la caractérisation de la diffusion dans le cas de l'assemblage résine/Al. Récemment, Arnoult et al ([Arnoult et al., 2011](#)) ont aussi proposé une approche pour comparer l'impact de la nature du gaz sur le profil EDS en fonction de la pression et des régimes de diffusion. Dans cette étude, tout d'abord en mode high-vacuum, on a pu mesurer la dégradation de la résolution spatiale en suivant l'évolution de la distance interfaciale D_{INT} d'un profil EDS obtenu à l'interface de deux matériaux adjacents. L'énergie du faisceau incident est considérée comme le seul paramètre qui peut influencer la résolution spatiale. Cela, peut se concrétiser via le changement de la distance interfaciale D_{INT} , qui dépend à son tour du volume d'interaction de chaque matériau adjacent. Cette approche nous a permis aussi de mesurer la dégradation de la résolution spatiale en mode low-vacuum, où l'effet des électrons diffusés sur la microanalyse X est bien visible. En effet, la règle pour que le skirt n'ait pas d'impact significatif sur la microanalyse X dépend forcément de la nouvelle forme du profil EDS obtenue en low-vacuum. Si cette dernière n'a pas la même forme que celle du profil EDS obtenu en high-vacuum, on peut constater qu'il y a une dégradation de la résolution. En outre, le rôle de l'absorption et la fluorescence secondaire sur la résolution interfaciale ainsi que certains paramètres expérimentaux liés au mode low-vacuum tels que la pression et le type du gaz utilisé a été correctement évalué.

V.3.1) La résolution interfaciale en mode high-vacuum :

La résolution spatiale de l'analyse EDS est délimitée par le volume d'émission des rayons X. Ce volume est la conséquence directe du volume d'interaction créé par le faisceau primaire, dont le diamètre dépend de l'énergie des électrons incidents et du matériau lui-même. À l'interface entre deux matériaux adjacents aluminium/cuivre, le profil EDS de l'élément Al_K

est délimité par la distance qui définit l'évolution du volume d'émission de l'élément Al_K . Ce volume d'émission apparaît quand le volume d'interaction commence à sonder l'aluminium alors que le faisceau est toujours pointé dans le cuivre (intensité minimale de la raie Al_K) et se complète quand le volume d'interaction est totalement dans l'aluminium (intensité maximale de la raie Al_K). La figure 5, présente le passage d'un volume d'interaction à l'interface Al/Cu par la simulation Monte Carlo (Casino V2.42). À proximité de l'interface, une partie du volume d'interaction commence à sonder l'aluminium tant dis que le faisceau incident d'électrons est toujours pointé sur le cuivre. Inversement, après la traversée de l'interface, bien que le faisceau incident d'électrons soit pointé sur l'aluminium, une partie du volume d'interaction sonde toujours le cuivre. Au lieu d'avoir un profil EDS idéal (trait pointillé rouge), le profil EDS réel obtenu pour l'échantillon Al/Cu est déformé sous forme sigmoïde asymétrique (trait bleu).

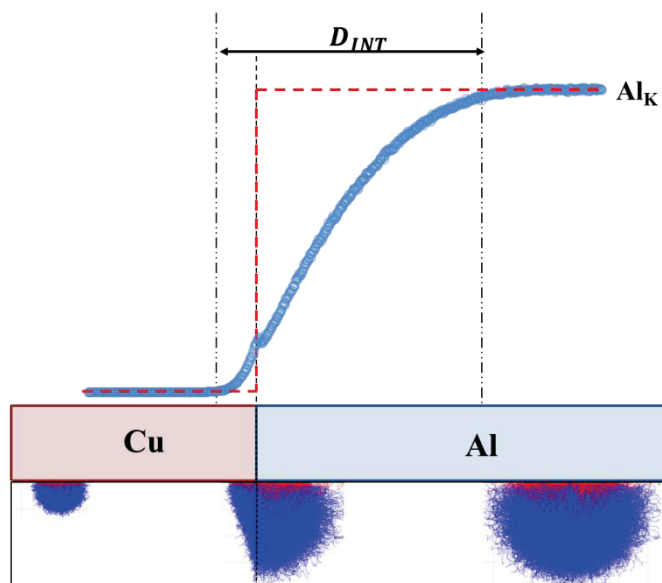


Fig. 5. L'évolution du volume d'interaction à travers l'interface Cu/Al (à 25 keV) et son profils EDS correspondant de la raie Al_K . Le profil EDS idéal (rouge). Le profil EDS réel (bleu).

Une bonne quantification de la dégradation de la résolution spatiale demande une grande précision de mesure de la distance interfaciale (D_{INT}). Cette dernière dépend fortement de la valeur maximale de l'intensité (valeur de saturation $I_{100\%}$), qui dépend à son tour de l'équation qui permet de lisser avec précision les données expérimentales du profil EDS. Après plusieurs tests, en ciblant l'équation qui a la plus faible somme d'erreur quadratique absolue, il est apparu que l'équation correspondante est de type « Don Levin Sigmoid ».

L'évolution de D_{INT} en fonction de l'énergie pour la raie Al_K et la raie Cu_K (Figure 6a et 6b) a démontré clairement que les modèles physiques choisis pour l'utilisation du logiciel Casino V2.42 donnent une meilleure adéquation entre les D_{INT} expérimentales et simulées. Les légères différences observées sont peut-être dues aux incertitudes expérimentales durant l'acquisition ou le lissage des profils EDS expérimentaux. De point de vue général, la comparaison montre un accord raisonnable entre la simulation et l'expérience. Ces résultats ont fourni aussi la preuve de la dépendance de la résolution interfaciale des rayons X en fonction de l'énergie en mode high-vacuum. En effet, l'augmentation de l'énergie du faisceau d'électrons primaire conduit à l'élargissement de la distance interfaciale et puis à la dégradation de la résolution spatiale. Le volume d'émission des rayons X de chaque élément créé lors du passage du faisceau d'électrons d'un matériau à l'autre joue un rôle très important pour former le profil EDS de l'élément concerné. Ce volume d'émission dépend de l'énergie et les propriétés physiques du matériau comme la densité, le numéro atomique ainsi que l'énergie d'ionisation des différents éléments. Dans l'intervalle d'énergie de 10 à 30 keV, le profil EDS de la raie Al_K est beaucoup plus étalé que le profil EDS de la raie Cu_K .

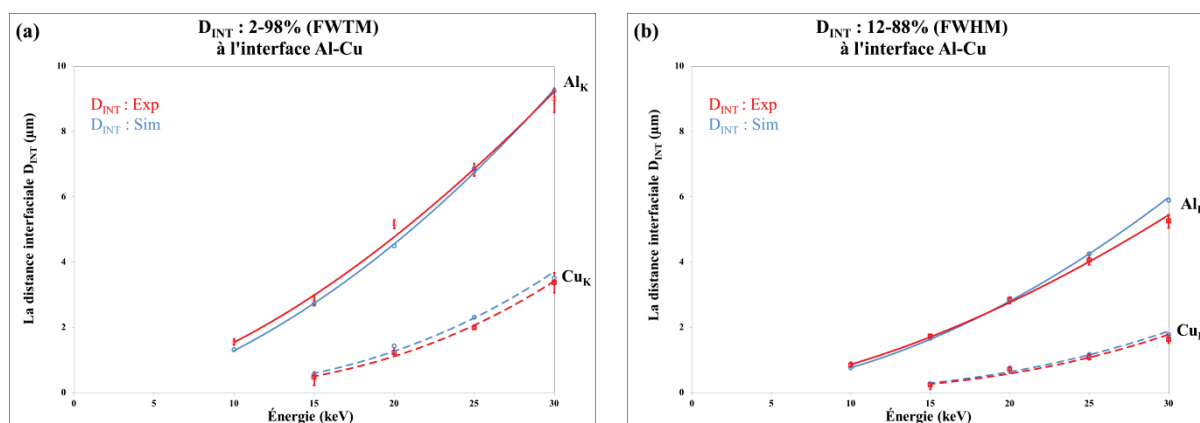


Fig. 6. Evolution de la distance interfaciale (D_{INT}) expérimentale (couleur rouge) et simulé (couleur bleue) des raies Al_K et Cu_K en fonction de l'énergie à l'interface aluminium/cuivre. (a) L'approximation 2-98% (FWTM). (b) L'approximation 12-88% (LMH).

Il faut noter que l'approximation 2-98% (FWTM) a été choisie pour calculer et comparer les $(D_{INT})_{low-vacuum}$ avec les $(D_{INT})_{high-vacuum}$ pour deux raisons principales. Tout d'abord, cette approximation est largement utilisée dans la littérature pour calculer la distance interfaciale des profils EDS, sauf dans le cas concernant les éléments traces du fait de "grandes incertitudes à ce niveau d'analyse". Il a été recommandé d'utiliser le 12-88% (FWHM), puis multiplier les résultats par 1.82 pour atteindre les résultats prévus par l'approximation 2-98%

FWTM) ([Michael and Williams, 1987](#)). Dans notre cas, seuls les principaux éléments Al_K et Cu_K ont été examinés, et puis le problème des éléments traces n'a pas été rencontré. Deuxièmement, le nouveau comportement asymptotique du profil EDS en mode low-vacuum qui est engendré par la présence du skirt doit être aussi pris en considération.

V.3.2) La résolution interfaciale en mode low-vacuum :

Afin de bien évaluer les conséquences liées à l'utilisation du gaz dans le MEB-PV sur la dégradation de la résolution spatiale, il était nécessaire d'étudier les effets de skirt sur une large gamme de paramètres de fonctionnement du MEB-PV notamment l'énergie, la pression et le type de gaz. Nous avons utilisé le même type d'échantillon (Al/Cu) dans le but de comparer les résultats avec le mode high-vacuum. Les gaz testés étaient l'hélium et la vapeur d'eau sous une gamme de pressions (0,1, 0,5, 1, 2 et 3 Torr) et une gamme d'énergies (10, 15, 20, 25 et 30 keV). L'observation visuelle rapide de tous les profils EDS « obtenus en mode low-vacuum » indique qu'aux conditions extrêmes de basses pressions et de hautes énergies, les profils EDS ont une forme sigmoïde similaire à celles des profils acquis en mode high-vacuum. Dans le cas, de basses énergies et de hautes pressions, la forme sigmoïde devient de plus en plus plate et large. L'élargissement étant plus marqué si le gaz utilisé est de la vapeur d'eau. Les données brutes de ces nouveaux profils EDS ont fait l'objet d'un traitement et analyse selon le même protocole que celui appliqué en mode high-vacuum. En pratique, il n'était pas possible d'obtenir un profil EDS complet dans des conditions expérimentales de low-vacuum sans perdre la forme sigmoïde. Afin de surmonter ce problème et minimiser aussi l'overfitting, des conditions supplémentaires ont été imposées aux procédures de lissage des profils EDS via la fonction "Don Levin sigmoïde". Cela implique d'imposer les deux valeurs fixes des deux extrémités du profil EDS : l'intensité maximale (qui est la valeur moyenne de trois mesures expérimentales de l'intensité de l'élément concerné sans la présence d'un matériau adjacent) et l'intensité minimale (qui est toujours égale à zéro). La somme des paramètres constants a_1 , a_2 et a_3 de l'équation DLS (équation II.1) est considérée comme la valeur de l'intensité maximale (I_{max}). La valeur de l'intensité minimale (I_{min}) sera égale à zéro quand les paramètres constants c_1 , c_2 et c_3 de l'équation DLS sont imposés inférieurs à zéro.

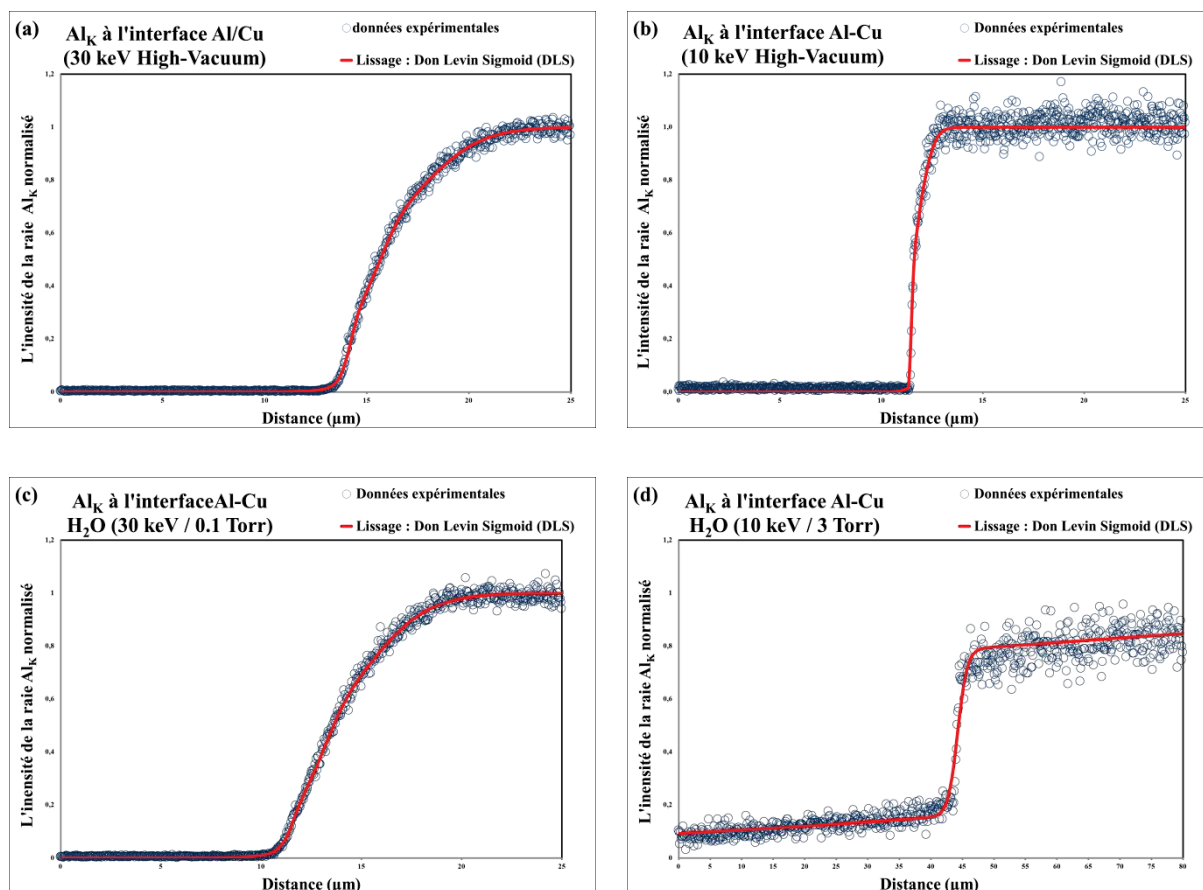


Fig. 7. Les profils EDS expérimentaux de la raie Al_K à l'interface Al/Cu. (a): High-vacuum avec E = 30 keV. (b): Low-vacuum mode (H₂O) avec E = 30 keV et P = 0.1 Torr. (c): Low-vacuum mode (H₂O) avec E = 10 keV et P = 3 Torr. Les cercles bleus représentent les données brutes. La ligne rouge représente le fit des données brutes avec l'équation "Don Levin sigmoïde".

Il y a vraiment une forte ressemblance entre les profils EDS obtenus à des conditions extrêmes de basses pressions et de hautes énergies (Fig. 7a) avec leurs correspondants obtenus à la même énergie en high-vacuum (Fig. 7c). La raison évidente de cette similitude est liée à l'impact négligeable du skirt sur les profils EDS. Le volume d'interaction causé par le faisceau primaire dans les deux matériaux adjacents n'a pas été modifié. Par contre, il y a une différence significative entre les deux formes sigmoïdes des profils EDS obtenus à des conditions extrêmes de basses énergies (Fig. 7b) et de hautes pressions avec leurs correspondants obtenus à la même énergie en high-vacuum (Fig. 7d). Ces résultats montrent comment le skirt a modifié la forme du profil EDS qui mène à la dégradation de la résolution spatiale des rayons X. Dans ce cas, le nouveau volume d'interaction créé par les deux faisceaux d'électrons diffusés et non-diffusés semble plus large que le volume d'interaction créé uniquement par le faisceau d'électrons primaire. En plus, le changement de type du gaz à une pression et énergie fixes amène des éléments de compréhension de la conséquence d'une augmentation du nombre atomique du gaz sur le profil EDS. Les résultats ont montré que le

gaz de numéro atomique élevé comme la vapeur d'eau a un grand impact sur le profil EDS par rapport à un gaz de numéro atomique faible comme l'hélium.

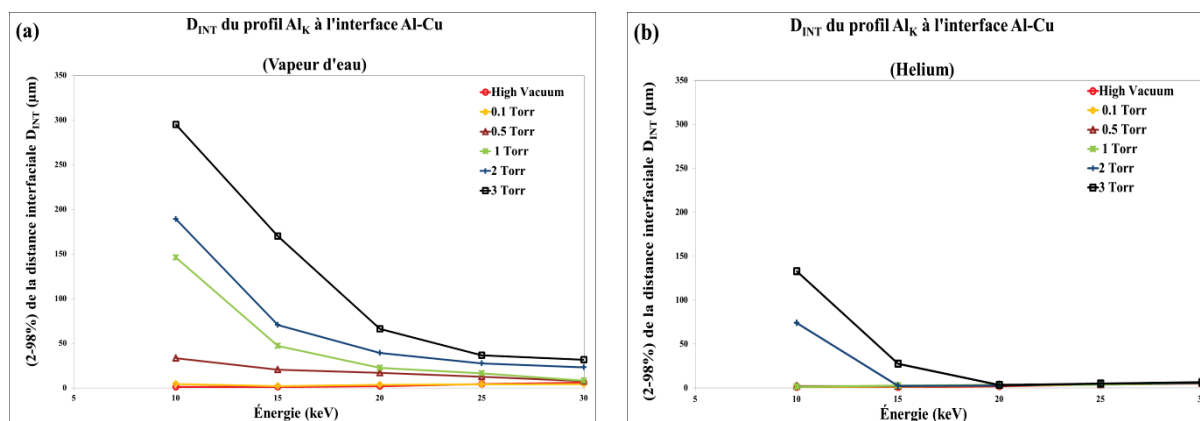


Fig. 8. L'évolution de la distance interfaciale (D_{INT}) de la raie Al_K en utilisant l'approximation 2-98% (FWTM). Les résultats obtenus en mode low-vacuum mode ont été comparé avec les résultats obtenus en mode high-vacuum mode. (a) La vapeur d'eau, (b) l'hélium

Afin de déterminer si la valeur de la distance interfaciale (D_{INT}) obtenue en low-vacuum est significative et donc la résolution spatiale des rayons X est dégradée, nous avons dû considérer la valeur D_{INT} correspondante obtenue en high-vacuum comme une référence de la résolution ultime de l'analyse EDS. La comparaison entre les deux types de données des valeurs de D_{INT} en fonction de l'énergie à une pression fixe indique que le grand écart observé à des énergies faibles et pressions élevées pourraient disparaître seulement au-dessus de certains seuils d'énergies (Figure 8a pour la vapeur d'eau et Figure 8b pour l'hélium). Comme on peut s'y attendre, la comparaison entre les deux types de données des valeurs de D_{INT} en fonction de la pression à une énergie fixe indique que les deux distances interfaciales diffèrent progressivement seulement au-dessus de certains seuils de pression. En effet, pour chaque énergie, il existe une gamme de pression qui peut permettre aux profils EDS obtenus en mode low-vacuum d'avoir la même distribution en largeur avec leurs correspondants obtenus en mode high-vacuum, et vice versa pour chaque pression/gamme d'énergie.

L'étude de la résolution spatiale des rayons X dans un MEB-PV en fonction de la distance interfaciale (D_{INT}) du profil EDS semble être une excellente approche. Elle confirme une fois de plus, que le diamètre du faisceau d'électrons utile pour l'analyse est pratiquement constant jusqu'à certains paramètres expérimentaux (seuils). En effet, cette procédure nous a permis de définir un nouveau concept de la limite de la résolution spatiale des rayons X qui dépend

totalemment du nouveau volume d'interaction créé à la fois par la fraction diffusée et la fraction non-diffusée du faisceau d'électrons.

V.4) La résolution spatiale et le phénomène d'absorption et de fluorescence secondaires des rayons X :

En microanalyse de rayons X, le volume d'émission est le paramètre principal qui détermine la résolution spatiale ([Gauvin et al., 2006](#); [Williams et al., 1992](#)). Ce volume d'émission est la conséquence directe de deux sources différentes. Premièrement, le volume d'interaction qui dépend fortement de l'énergie du faisceau d'électrons et des propriétés physiques des matériaux lui-même. Deuxièmement, pour des échantillons homogènes ou des matériaux adjacents, le phénomène de l'absorption et de la fluorescence secondaire des rayons X est également considéré comme une source importante qui peut affecter la résolution spatiale des rayons X ([Arnould and Hild, 2003](#); [Llovet et al., 2012](#)). Il est intéressant de noter que le profil EDS obtenu lorsque le faisceau d'électrons balaye l'interface de deux matériaux adjacents est reconnu comme la meilleure façon de caractériser et de quantifier l'effet de ces deux sources différentes sur la résolution spatiale. Pour comprendre à quel point ces paramètres peuvent influencer la résolution spatiale, on a dû se référer aux propriétés de la fonction qui lisse les profils EDS. C'est la meilleure façon d'examiner quantitativement et en détail les différentes sources de production du volume d'émission ainsi que leurs impacts sur la distance interfaciale. En fait, la première dérivée de l'équation DLS qui lisse les profils EDS de la raie Cu_K a une forme de distribution de type gaussienne avec deux caractéristiques importantes (Fig. 9a): 1) la distribution gaussienne montre un seul pic. 2) le sommet du pic est placé exactement à l'interface. L'existence d'un seul pic même avec l'augmentation de l'énergie prouve qu'il y a seulement un point d'inflexion sur le sigmoïde du profil EDS de la raie Cu_K . En principe, la faible énergie des photons primaires Al_K ($E = 1.735 \text{ keV}$) ne permet pas la production des photons Cu_K secondaires. Ceci confirme que l'émission de photons Cu_K le long du profil EDS à l'interface Al/Cu ne dépend que de deux volumes d'interaction séparés par le point d'inflexion (à l'interface). Les volumes d'interaction sont de type de fond continu (Bremsstrahlung) créé dans l'aluminium et le cuivre. Par contre, la forme de la première dérivée de l'équation DLS qui lisse les profils EDS de la raie Al_K montre qu'il y a plus d'un pic, et qui ne sont pas placés à l'interface (Fig. 9b). Dans ce cas, la haute énergie des photons primaires Cu_K ($E = 8.465 \text{ keV}$) permet la production de photons Al_K secondaires. Donc, l'émission de photons Al_K le long du profil EDS à l'interface Al/Cu dépend du volume

d'interaction des photons Cu_K primaires et des deux volumes d'interaction de type de fond continu (Bremsstrahlung). Ces trois sources produisant les photons Al_K sont clairement indiquées par la présence de deux pics sur les courbes de la première dérivée des profils EDS de la raie Al_K .

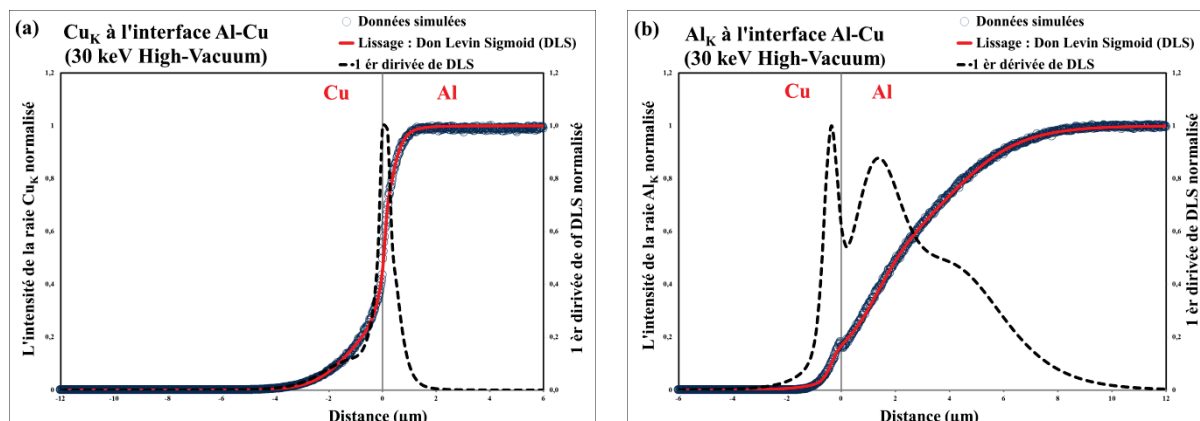


Fig. 9. Profils EDS simulés des raies Cu_K (a) et Al_K (b) à l'interface Cu/Al obtenus en mode high-vacuum à 30 keV. Les cercles bleus présentent les données simulées. La ligne rouge présente la fonction de lissage DLS. La ligne noire pointillée présente la dérivée première de la fonction DLS.

L'explication de ces résultats est basée sur la taille de chaque volume d'interaction. Pour le profil EDS de la raie Al_K , le volume d'interaction de type Bremsstrahlung créé en cuivre est le premier qui passe à travers l'interface pour produire les photons Al_K , puis le volume d'interaction des photons Cu_K primaires. Le point d'inflexion avant l'interface indique qu'il y a une transition entre ces deux sources qui produisent les photons Al_K primaires avant que le faisceau d'électrons n'arrive à l'interface. Le point d'inflexion après l'interface présente la limite des effets du volume d'interaction des photons Cu_K primaires à l'intérieur de l'aluminium. En se basant sur cette définition, l'effet du volume d'interaction des photons Cu_K primaires sur la résolution interfaciale du profil EDS de la raie Al_K peut être facilement évalué en mesurant la distance entre ces deux pics (points d'inflexions). D'une façon générale, cette démarche nous fournit des informations utiles sur la quantification du phénomène de l'absorption et de la fluorescence secondaire à l'interface entre deux matériaux adjacents. Aussi, leurs effets sur le changement de la forme du profil EDS (quand on change les paramètres expérimentaux) qui conduit à la dégradation de la résolution spatiale.

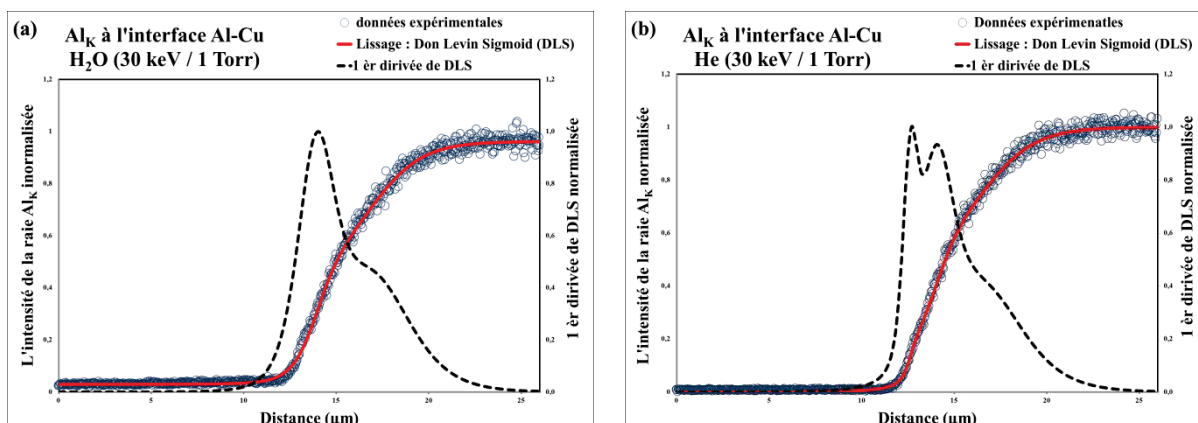


Fig. 10. Profils EDS expérimentaux de la raie Al_K à l'interface Cu/Al obtenus en mode low-vacuum à 30 keV et à la pression de 1 Torr. (a) : pour la vapeur d'eau. (b) : pour l'hélium. Les cercles bleus présentent les données expérimentales. La ligne rouge présente la fonction de lissage DLS. La ligne noire pointillée présente la dérivée première de la fonction DLS.

Etudier le comportement de la 1^{ère} dérivée de DLS, surtout le nombre des pics et leurs positions en fonction de la distance à l'interface sera un bon exemple pour montrer l'effet de l'évolution de certaines conditions expérimentales (du mode high-vacuum au mode low-vacuum) sur la résolution interfaciale des rayons X. La distance entre les deux pics gaussiens est réduite de façon significative (jusqu'à être nulle) lorsque les conditions expérimentales évoluent vers de faibles énergies, vers de hautes pressions et aussi vers des numéros atomiques élevés du gaz. Pour des énergies faibles en low-vacuum mode, la 1^{ère} dérivée de DLS aura le même comportement qu'en high-vacuum. Il est donc possible de mesurer la taille du volume d'interaction des photons Cu_K quelles que soient les conditions expérimentales en s'intéressant à la distance entre les deux pics de la 1^{ère} dérivée de DLS. Pour des hautes énergies en mode low-vacuum, l'effet de l'augmentation de la pression ou du numéro atomique du gaz mène à élargir la distance entre les deux pics qui augmente à son tour la taille du volume d'interaction des photons Cu_K . Ceci est expliqué par l'apparition d'un nouveau volume d'interaction (appelé le low-vacuum interaction volume) créé par le skirt et le faisceau primaire non diffusé. Dans les conditions de hautes pressions ou d'un numéro atomique du gaz élevé, le volume issu de l'interaction en mode low-vacuum sera plus large que le volume issu de l'interaction en mode high-vacuum créé uniquement par le faisceau primaire d'électrons.

V.5) Conclusions

Les résultats présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le cadre du sujet de la thèse qui est consacré à l'étude du phénomène de diffusion des électrons du faisceau primaire en milieu gazeux « Skirt » dans un MEP-PV, et ses effets en imagerie électronique et en microanalyse X sur différents types de matériaux : métalliques, oxydes et polymères. En s'appuyant sur des avancées récentes dans le domaine, l'étude bibliographique nous a permis de mettre en lumière une description complète de la diffusion des électrons primaires par le gaz, ainsi que leurs effets néfastes sur les analyses. Bien qu'il y ait quelques méthodes proposées dans la littérature pour corriger les effets liés au Skirt, ces méthodes restent toujours relativement complexes et d'application délicate. Dans ce travail, une méthode originale a été développée pour résoudre ce problème en reliant ce qui se passe dans le gaz (interactions électrons/gaz) avec ce qui se passe dans le matériau (interactions électrons/matière). Les stratégies proposées ici pour la compréhension, l'évaluation et la solution du problème de l'impact de skirt sur les analyses en mode « Low-vacuum », qui sont simples et efficaces se basent sur deux volets : Le premier volet a pour but d'améliorer la résolution spatiale en s'appuyant sur une méthode solide pour bien choisir les paramètres et les conditions expérimentales optimales pour les analyses. Le choix correct de ces paramètres optimaux permet d'obtenir des résultats d'imagerie ou de microanalyse X en « low-vacuum » similaires aux résultats obtenus en « high-vacuum ». Dans cette méthode, on a utilisé l'analyse en mode pointé pour comparer l'évolution de l'élargissement du skirt par rapport à l'évolution du volume d'interaction créé par le faisceau primaire. La règle générale pour que la résolution spatiale ne soit pas dégradée est que le diamètre de skirt soit toujours inclus dans le diamètre latéral du volume d'interaction. Le deuxième volet pour étudier l'impact du skirt sur la résolution spatiale en microanalyse X est de suivre le comportement du profil EDS sous différentes conditions expérimentales. Spécifiquement, étudier la variation de l'intensité des rayons X quand le faisceau passe à travers une interface abrupte entre deux matériaux différents. Cette analyse en mode line scan va nous donner la possibilité de proposer les conditions expérimentales optimales pour éviter l'effet de skirt sur la microanalyse X. Dans ce cas, la règle générale pour que la résolution spatiale ne soit pas dégradée est que le profil EDS obtenu en « low-vacuum » garde la même forme, dans les mêmes conditions expérimentales, que celui obtenu en « high-vacuum ».

Les résultats obtenus montrent la validité et l'efficacité de ces stratégies proposées, ainsi que leurs domaines d'application large malgré les contraintes imposées par les matériaux fragiles (polymères) et les oxydes. En plus, ces stratégies ont démontré une capacité à évaluer la contribution de certains paramètres physiques tels que le phénomène d'absorption et de la fluorescence des rayons X, qui influent sur la résolution spatiale dans le MEB-PV.

V.6) References:

Arnould, O., Hild, F., 2003. Specific effects and deconvolution in submicrometre EPMA: application to binary diffusion. *X-Ray Spectrometry* 32, 345-362.

Arnould, C., Di Martino, J., Khouchaf, L., Toniazzo, V., Ruch, D., 2011. Pressure and scattering regime influence on the EDS profile resolution at a composite interface in environmental SEM. *Micron* 42, 877-883.

Bean, S., Kugler, V., Connor, D., 2009. The Benefits Associated With a 1 mm Beam Gas Path Length on the Accuracy of X-ray Analysis in the Variable Pressure SEM. *Microscopy and Microanalysis* 15, 1112-1113.

Carlton, R.A., Lyman, C.E., Roberts, J.E., 2004. Charge neutralization in the ESEM for quantitative X-ray microanalysis. *Microscopy and Microanalysis* 10, 753-763.

Danilatos, G.D., 1988. *Foundations of environmental scanning electron microscopy*. Academic Press, New York, NY, ETATS-UNIS.

Danilatos, G.D., 1993a. Environmental scanning electron microscope-some critical issues *Scanning Microscopy: Supplement*, .

Gauvin, R., Robertson, K., Horny, P., Elwazri, A., Yue, S., 2006. Materials characterization using high-resolution scanning-electron microscopy and x-ray microanalysis. *JOM* 58, 20-26.

Hein, L.R.d.O., Campos, K.A.d., Caltabiano, P.C.R.d.O., 2012. Low voltage and variable-pressure scanning electron microscopy of fractured composites. *Micron* 43, 1039-1049.

Khouchaf, L., Boinski, F., 2007. Environmental Scanning Electron Microscope study of SiO₂ heterogeneous material with helium and water vapor. *Vacuum* 81, 599-603.

Llovet, X., Pinard, P.T., Donovan, J.J., Salvat, F., 2012. Secondary fluorescence in electron probe microanalysis of material couples. *Journal of Physics D: Applied Physics* 45, 225301.

Mansour, O., Aidaoui, K., Kadoun, A.E.D., Khouchaf, L., Mathieu, C., 2009. Monte Carlo simulation of the electron beam scattering under gas mixtures environment in an HPSEM at low energy. *Vacuum* 84, 458-463.

Michael, J.R., Williams, D.B., 1987. A consistent definition of probe size and spatial resolution in the analytical electron microscope. *Journal of Microscopy* 147, 289-303.

Sperandio, C., Arnould, C., Laachachi, A., Di Martino, J., Ruch, D., 2010. Characterization of the interphase in an aluminium/epoxy joint by using controlled pressure scanning electron microscopy coupled with an energy dispersive X-ray spectrometer. *Micron* 41, 105-111.

Williams, B., D., Michael, R., J., Goldstein, I., J., Romig, D., A., 1992. *Definition of the spatial resolution of X-ray microanalysis in thin foils*. Elsevier, Amsterdam, PAYS-BAS.

Résumé

La microscopie électronique à balayage est une technique essentielle pour la caractérisation des matériaux. La nouvelle génération de MEB connue sous le nom de MEB à pression variable (aussi appelée MEB environnemental) permet de travailler dans des conditions moins drastiques de pression et de tension. Cependant, l'imagerie et la micro-analyse chimique rencontrent un défi majeur en ce qui concerne la diffusion du faisceau d'électrons primaires par les atomes/molécules du milieu gazeux. Ce phénomène de diffusion (skirt) conduit à l'apparition de plusieurs artefacts au-delà de ceux qui sont familiers dans un MEB conventionnel. Le principal artefact reconnu est la dégradation de la résolution spatiale qui est délimitée par le volume d'interaction en mode high-vacuum. Les objectifs de la recherche rapportés ici sont les suivants: (i) étudier l'ampleur et l'étendue de la fraction du faisceau d'électrons diffusée. (ii) le développement d'une méthodologie originale et nouvelle, afin de faire face à l'effet du skirt sur la résolution spatiale. L'efficacité de cette étude est démontrée par sa capacité à quantifier les effets de certains paramètres expérimentaux sur la dégradation de la résolution spatiale. En outre, la nouvelle méthodologie proposée est un atout précieux pour garder la résolution spatiale ultime obtenue en mode high-vacuum. Cela dépend fortement du nouveau volume d'interaction (appelé le volume d'interaction en mode low-vacuum) créé à la fois par la fraction du faisceau d'électrons diffusée et la fraction non-diffusée.

Mots clés : MEB à pression variable, Skirt, Microanalyse X, Electrons rétrodiffusés, Analyse en mode pointé, Analyse en mode line-scan, Profil EDS, Interface, Absorption et fluorescence secondaires des rayons X.

Abstract

Scanning electron microscope (SEM) is an essential technique to characterize materials. The new generation of SEMs known as a variable pressure SEM (also named environmental SEM) allows to work under less drastic conditions of pressure and voltage. However, the imaging and chemical microanalysis face a major challenge with regard to the scattering of the primary electron beam by the atoms/molecules of the gas medium. This phenomenon of beam skirting leads to the appearance of several artifacts beyond those familiar in conventional SEM. The main recognized artifact is the degradation of the spatial resolution which is delineated by the high-vacuum interaction volume. The objectives of the research reported herein were: (i) to study the magnitude and the extent of the electron beam skirt. (ii) and the development of an original and new methodology in order to deal with the effect of the electron beam skirt on the spatial resolution. The effectiveness of this study is demonstrated by its ability to quantify the effects of some experimental parameters on the degradation of the spatial resolution. Further, the new methodology proposed is a valuable asset to keep the ultimate spatial resolution obtained at high vacuum mode. This depend strongly on the new interaction volume (called the low-vacuum interaction volume) created by both scattered and unscattered fraction of the electron beam.

Keywords: Variable pressure SEM, Skirt, X-ray microanalysis, Backscattered electrons, Punctual analysis, Line-scan analysis, EDS Profile, Interface, X-ray absorption and secondary fluorescence.