

STEM: microscopie électronique à balayage transmission

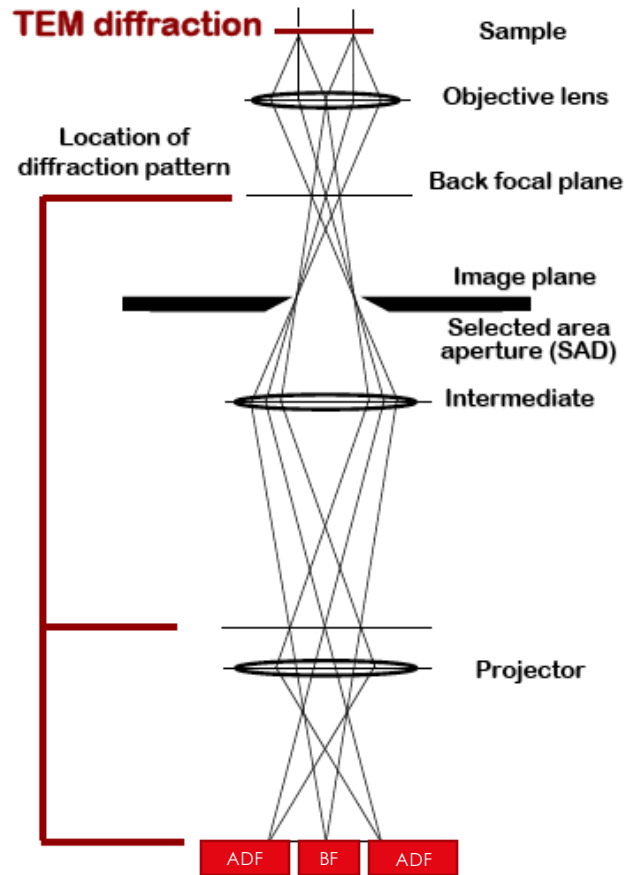
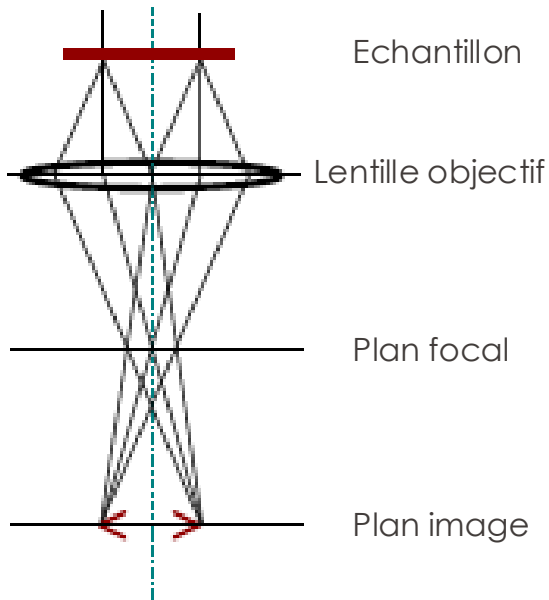
Aïcha Hessler-Wyser

PV-Lab

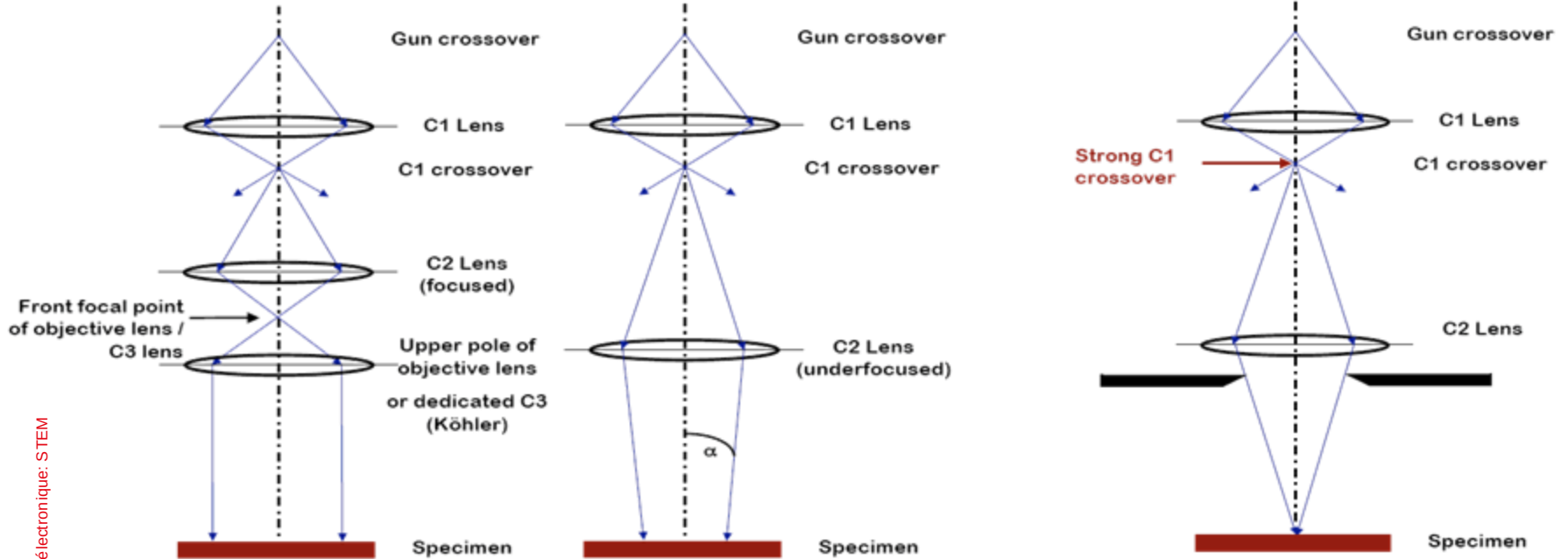
- Principes STEM BF/ADF
- Contraste en Z: HAADF
- Microscopie analytique

STEM: principe

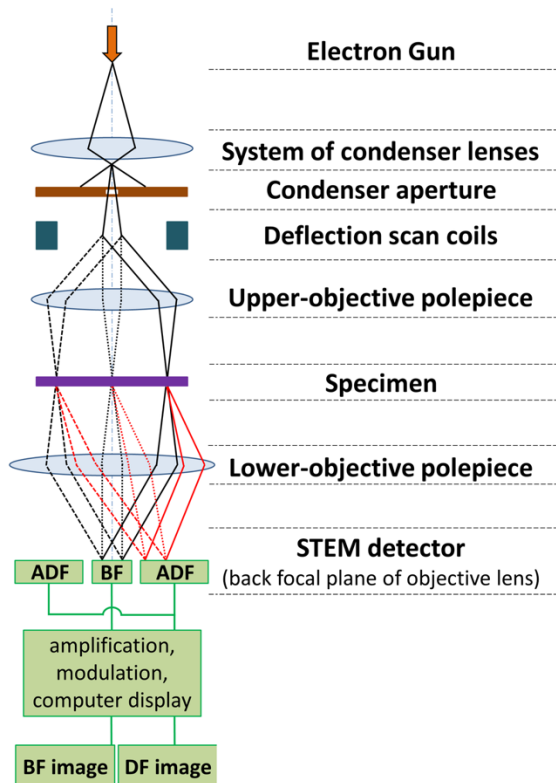
- Mode diffraction



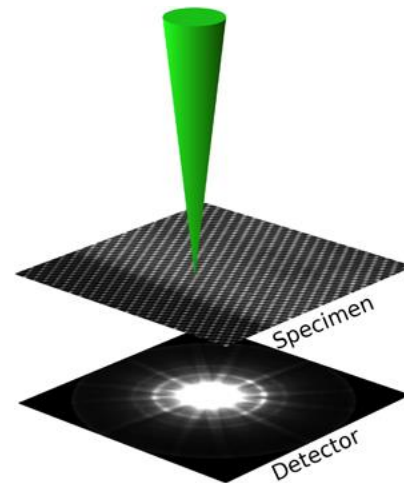
- Illumination parallèle ou convergente



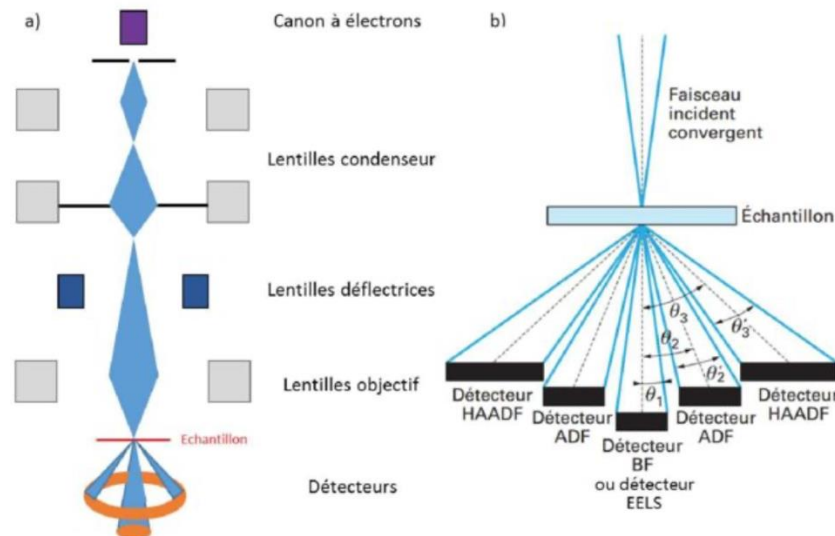
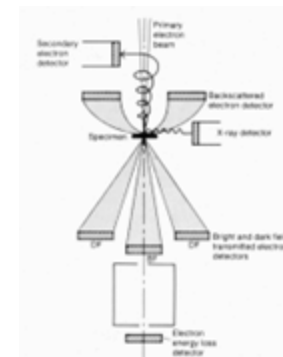
STEM mode



- Le faisceau est convergent
- La sonde **balaye** l'échantillon
- Un détecteur central collecte les électrons transmis
- Un détecteur annulaire collecte les électrons diffractés: ADF (anular dark field) ou HAADF (high-angle annular dark field)
- Les détecteurs récoltent le signal, **point par point**
- On obtient une image avec un **contraste de diffraction et/ou de Z**

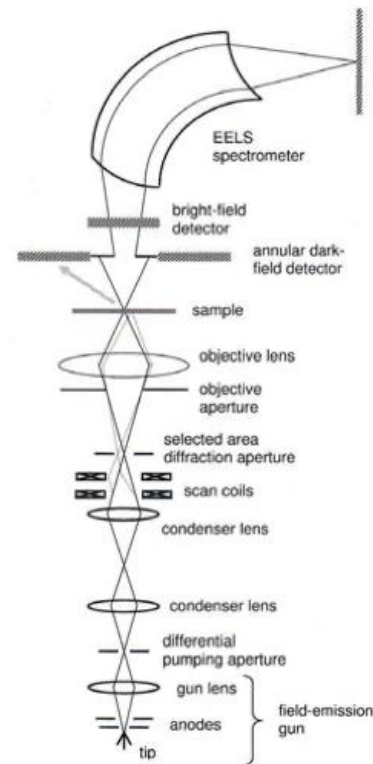


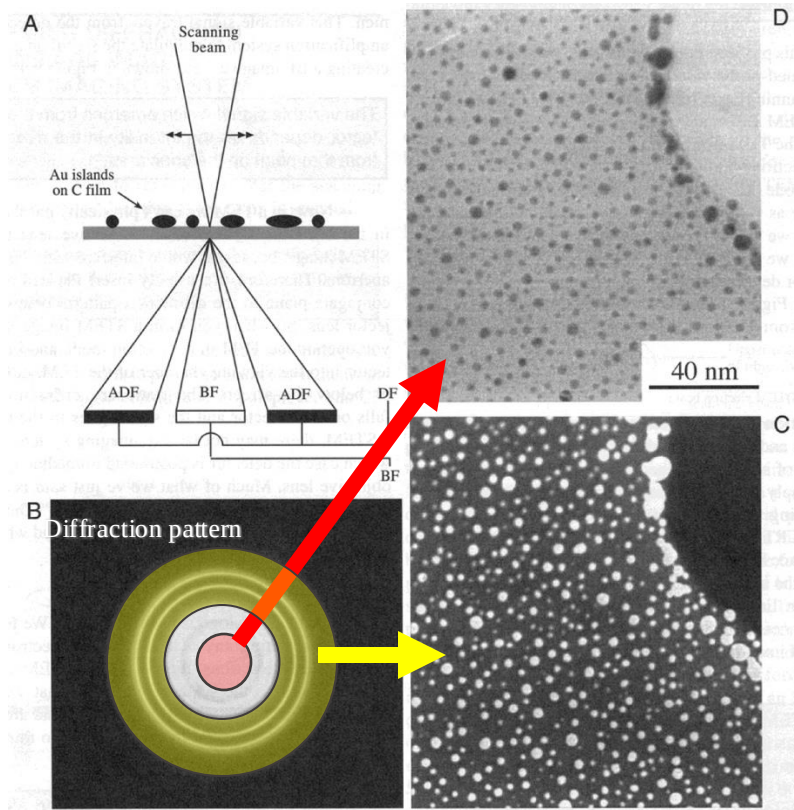
- Electrons secondaires: dét SE
- Electrons rétrodiffusés: dét BSE
- Rayons X: EDS
- **Electrons transmis:** dét BF
- **Electrons diffractés:** dét ADF
- **Electrons diffusés inélastiquement:** EELS ou dét HAADF, dét ADF
- Electrons absorbés: dét EBIC



STEM dédié: le monde à l'envers

- VG STEMs (1970-1990) et Nion UltraSTEM (actuel) proposent des configurations de bas en haut
- Les STEM dédiés n'ont pas de lentille après l'échantillon
- Les détecteurs collectent les électrons à différents angles de diffusion/diffraction (comme une diffraction à l'infini, sans lentille)
- Attention: la lentille de formation du faisceau est souvent appelée « objectif », mais dans un TEM, c'est le « condenseur »





Le microscope est en mode diffraction

Les détecteurs sont placés relativement au cliché de diffraction

STEM BF:

Détection des électrons transmis:

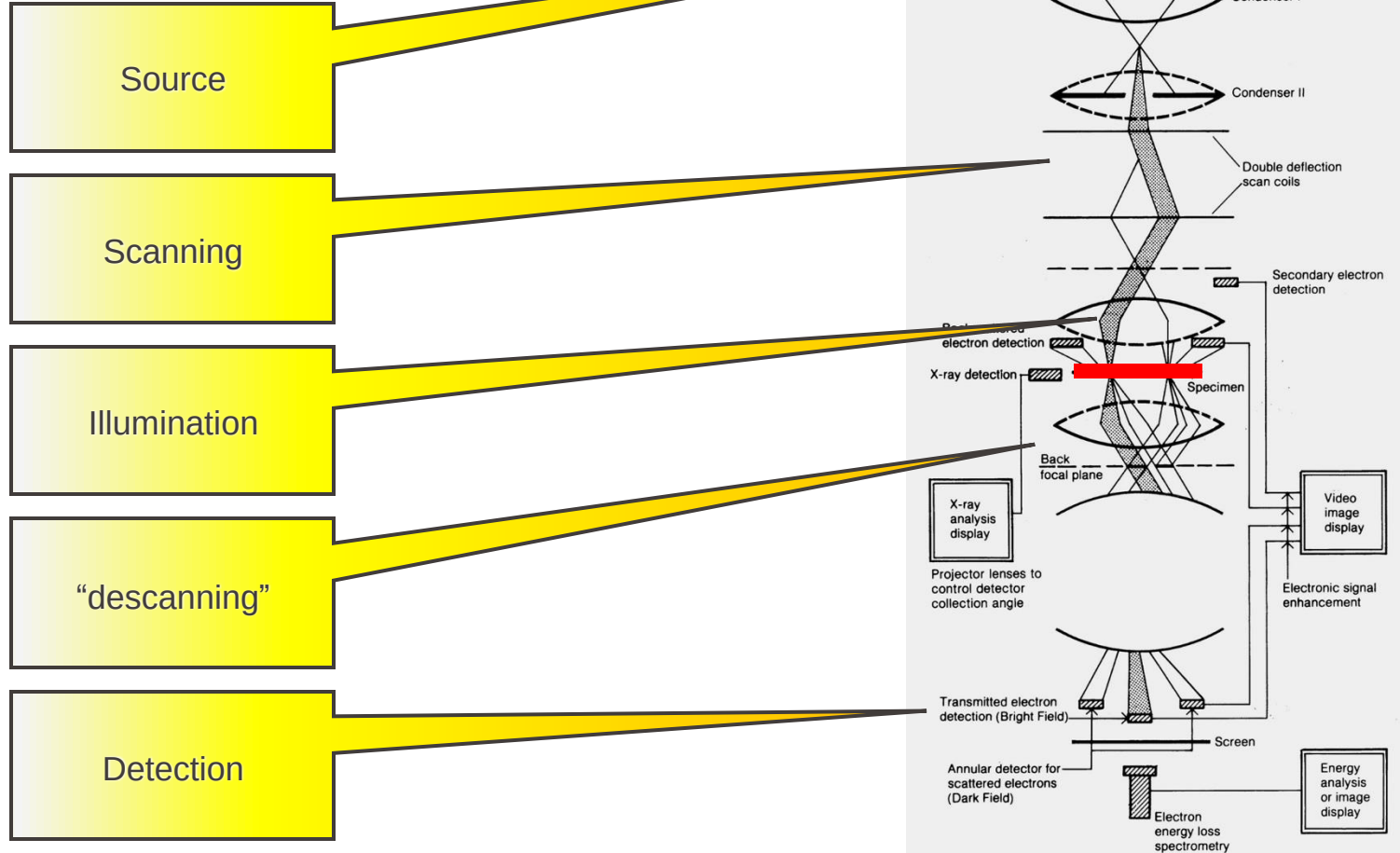
Contraste similaire à

une image TEM BF (diaphragme objectif sélectionne uniquement les électrons transmis)

STEM ADF:

Détection de **tous** les électrons diffractés arrivant sur le détecteur annulaire (intégration de multiples images TEM DF)

STEM dans un TEM: Optique



- En STEM, le microscope est en mode diffraction
- Le détecteur STEM est dans un plan correspondant au plan focal objectif
- Les électrons transmis arrivent sur le détecteur BF
- Tous les électrons diffractés sont collectés par le détecteur ADF

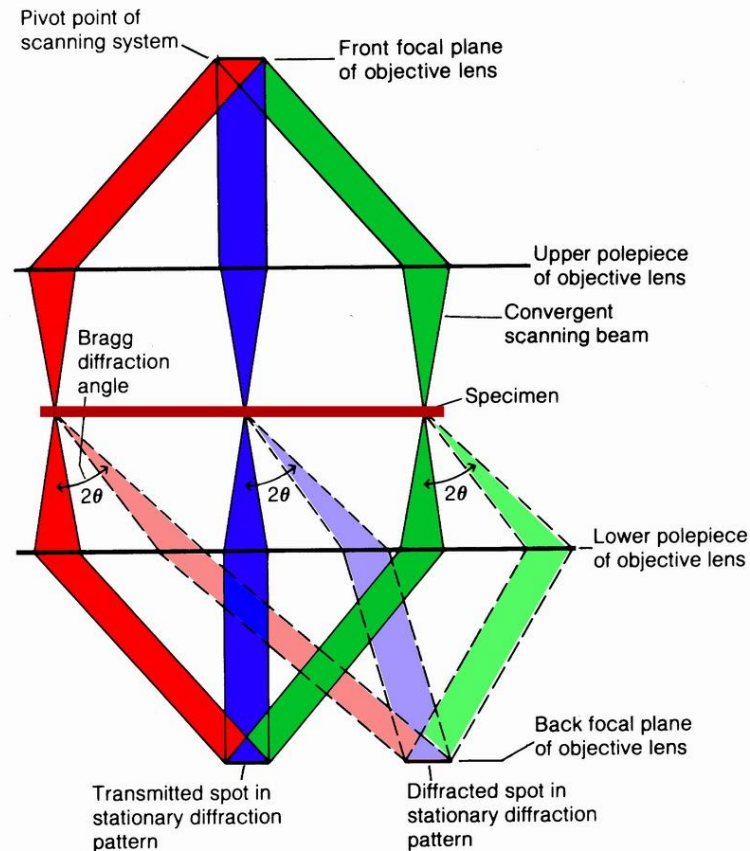
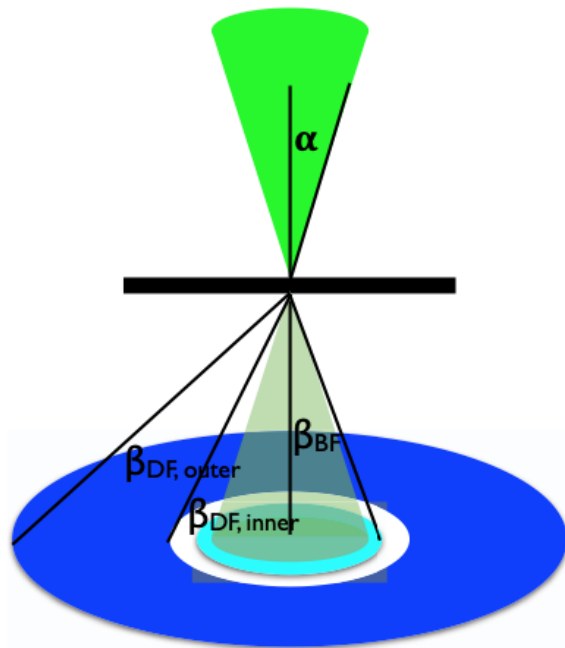
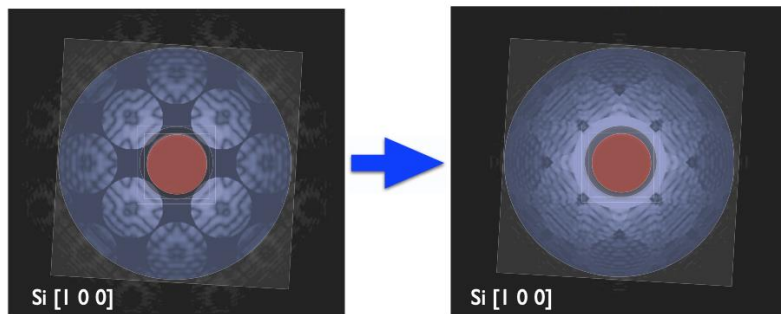


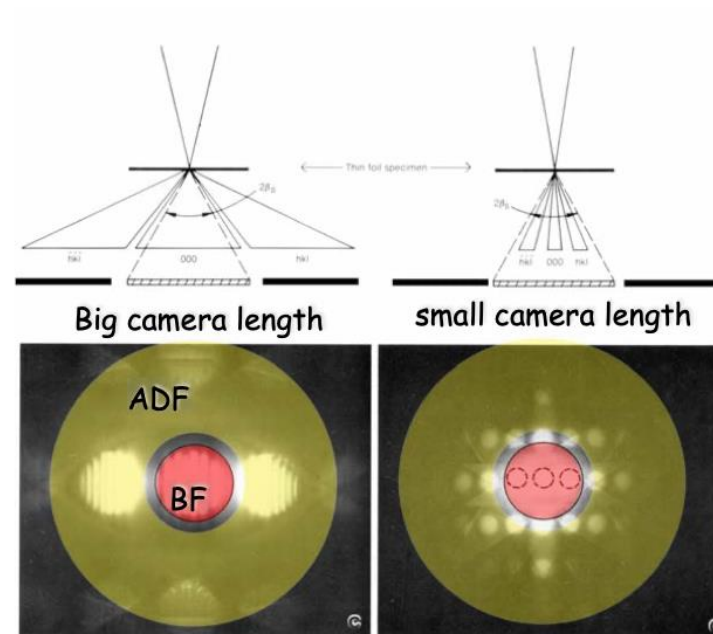
Figure 1.7. Stationary diffraction pattern formation in STEM.

- Le faisceau est focalisé sur l'échantillon, avec un **demi-angle de convergence** α
- Les détecteurs BF et ADF sont symétriques. Ils sont donc caractérisés par des **demi-angles de collection**, β_{BF} et β_{DF}
- Il est important de connaître ces deux angles en STEM
- Si l'angle de convergence augmente, les disques de diffraction se superposent => **interférence**



STEM: angles de convergence et de collection

- Le faisceau est focalisé sur l'échantillon, avec un **demi-angle de convergence** α
- Les détecteurs BF et ADF sont symétriques. Ils sont donc caractérisés par des **demi-angles de collection**, β_{BF} et β_{DF}
- Il est important de connaître ces deux angles en STEM
- Si l'angle de convergence augmente, les disques de diffraction se superposent => interférence
- La **longueur de caméra** influence les spots collectés par les détecteurs



La différence d'un STEM avec un TEM vient du fait que

- A. on peut observer un échantillon massif
- B. on a une image directe de tout l'échantillon
- C. le détecteur intègre le signal reçu
- D. on a un faisceau d'électrons parallèles
- E. on fait une acquisition point par point

La différence d'un STEM avec un SEM vient du fait que

- A. on améliore fortement la résolution spatiale
- B. le détecteur intègre le signal reçu
- C. on observe une figure de diffraction
- D. on fait une acquisition point par point
- E. on a un contraste de diffraction

Point triple dans de l'Al pur

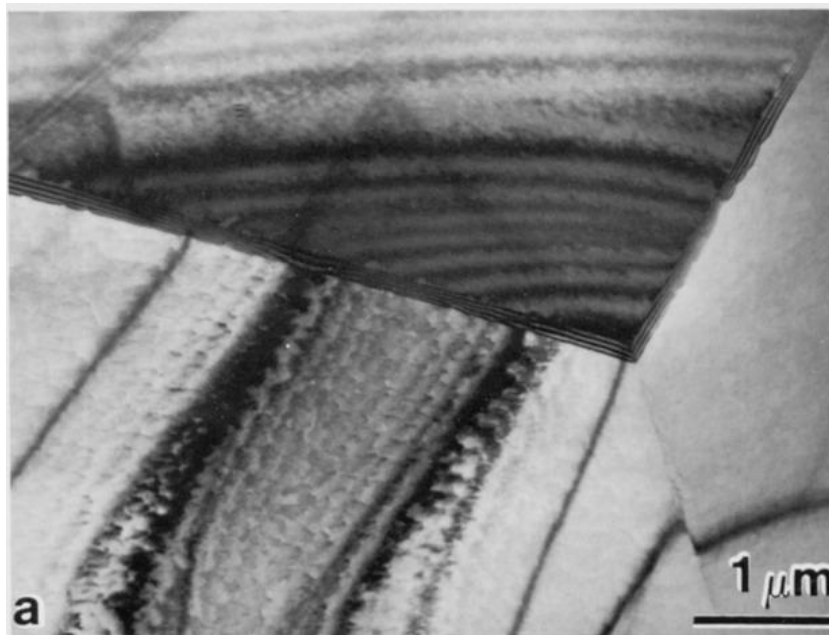


Figure 3.3a. Triple point in pure Al (TEM BF).

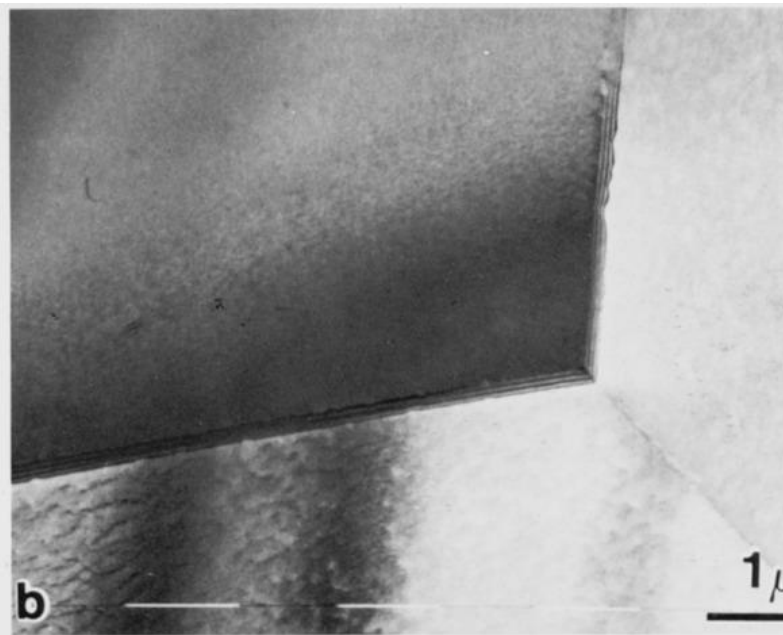
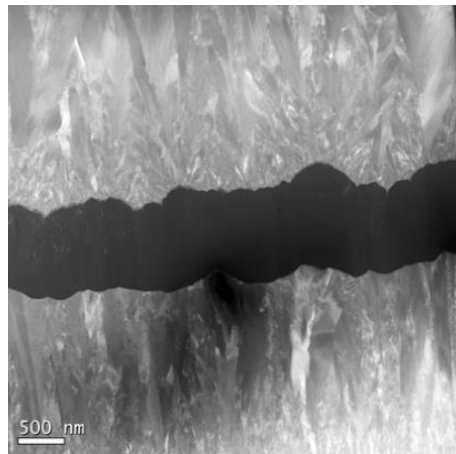
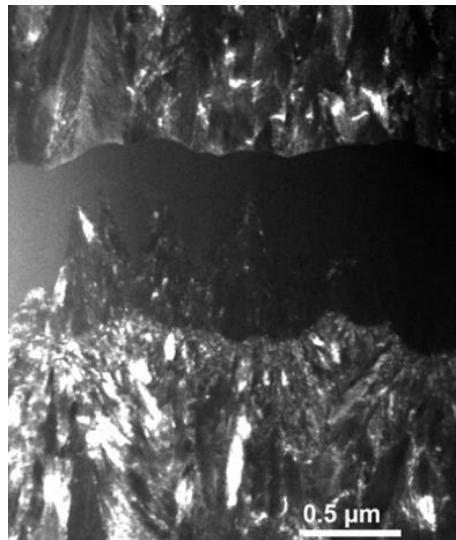


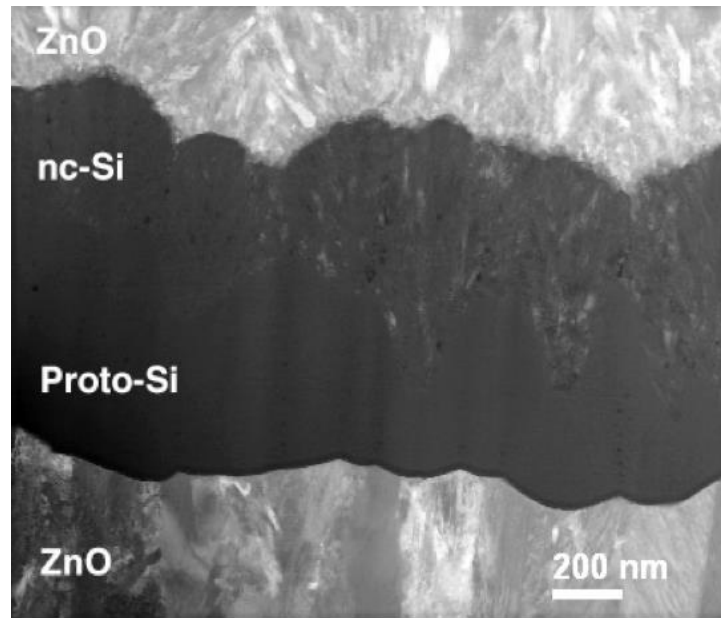
Figure 3.3b. Triple point in pure Al (STEM BF, $2\beta_S \sim 6 \times 10^{-3}$ rads, probe size ~ 5 nm).

STEM vs TEM: DF mode

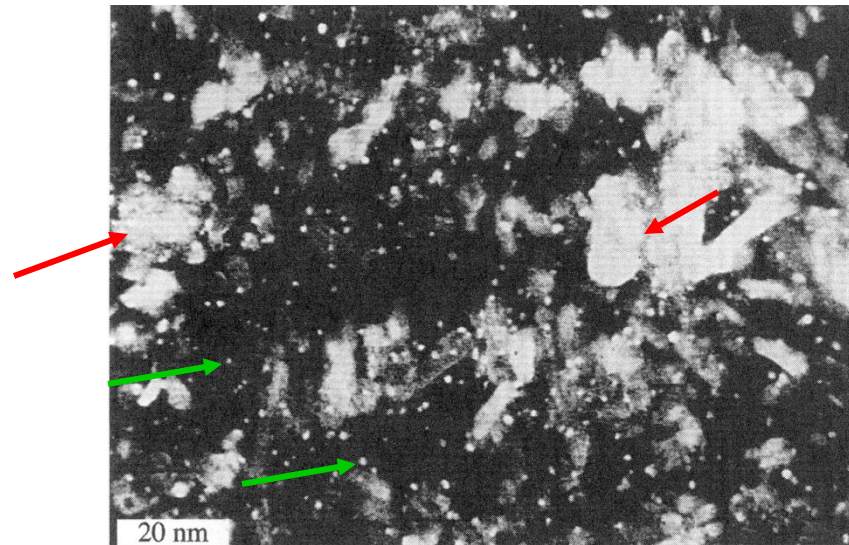
- Cellule PV couches minces Si (ZnO/Si/ZnO)
- Image TEM DF: fort contraste de diffraction, seulement peu de grains sont intenses
- Image STEM ADF: beaucoup plus de grains ZnO sont intenses, il y a un contraste de diffraction pour tous les grains, et également un contraste entre ZnO et Si



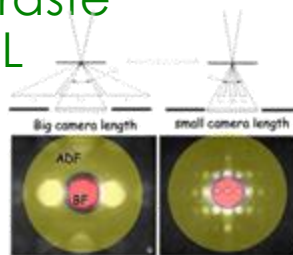
- Cellule PV couches minces Si (ZnO/Si/ZnO)
- Image TEM DF: fort contraste de diffraction, seulement peu de grains sont intenses
- Image STEM ADF: beaucoup plus de grains ZnO sont intenses, il y a un contraste de diffraction pour tous les grains, et également un contraste entre ZnO et Si
- On voit aussi un léger contraste de diffraction dans la couche Si



- L'image ADF donne un signal qui dépend fortement de la diffraction de Bragg des grains d' Al_2O_3
- Les atomes isolés diffusent les électrons de façon incohérente à des angles plus élevés: ~"contraste en Z" pour petite CL

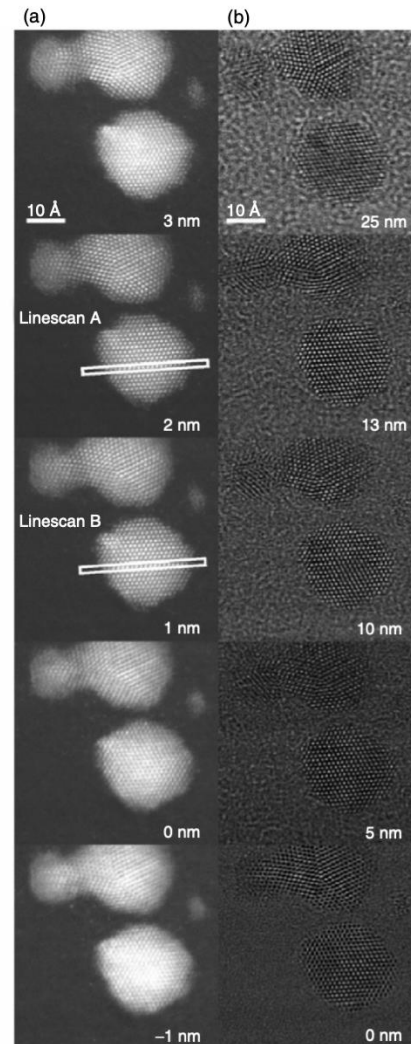
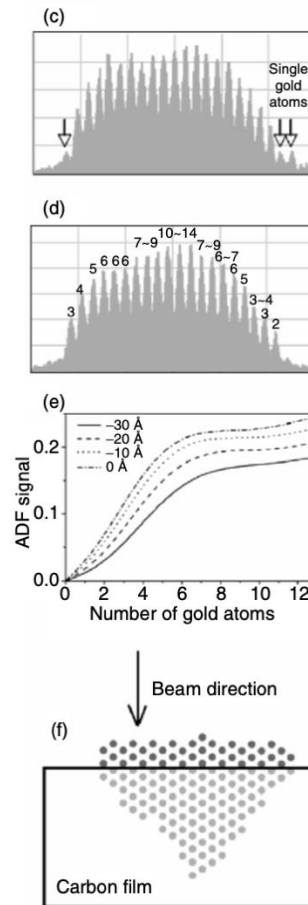


Single atoms (or small groups of atoms) of Pt on crystalline Al_2O_3



- Particule d'Au sur film de C
- Série de focales, en ADF et en BF
- BF: image cohérente, inversion de contraste avec la défocalisation
- ADF: image incohérente, seule l'intensité de diffusion des atomes joue un rôle
- ADF: il est possible de voir la différence entre une colonne de N et $N+1$ atomes
- Cela permet de reconstruire la forme de la particule en 3D

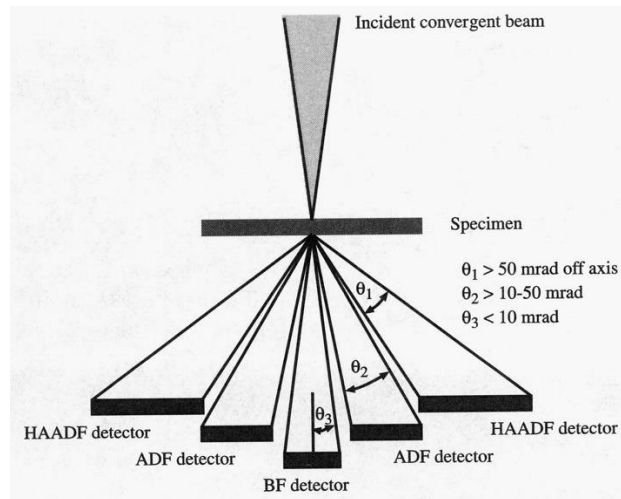
Pennycook et al.



- Les électrons à **fort angle de diffusion** sont les électrons diffusés par l'interaction coulombienne avec le noyau
- Ils sont plus élevés que les angles de diffusion cohérente (diffraction)
- Un troisième détecteur annulaire de rayon plus grand permet de les collecter
- Information sur le Z des atomes diffuseurs
- Contraste en Z uniquement (HAADF)

$$I \propto tZ^{1.6-2}$$

avec t l'épaisseur de l'échantillon
et Z le numéro atomique



- Particules Pt sur alumine
- a. BF
- b. ADF
- c. HAADF
- d. c-b
- Les particules sont les plus visibles en HAADF

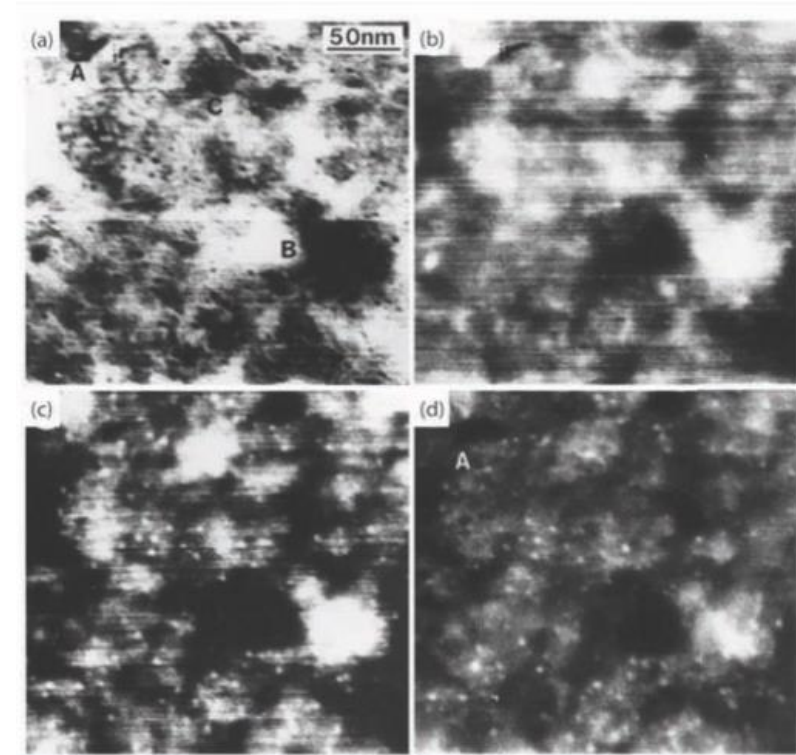
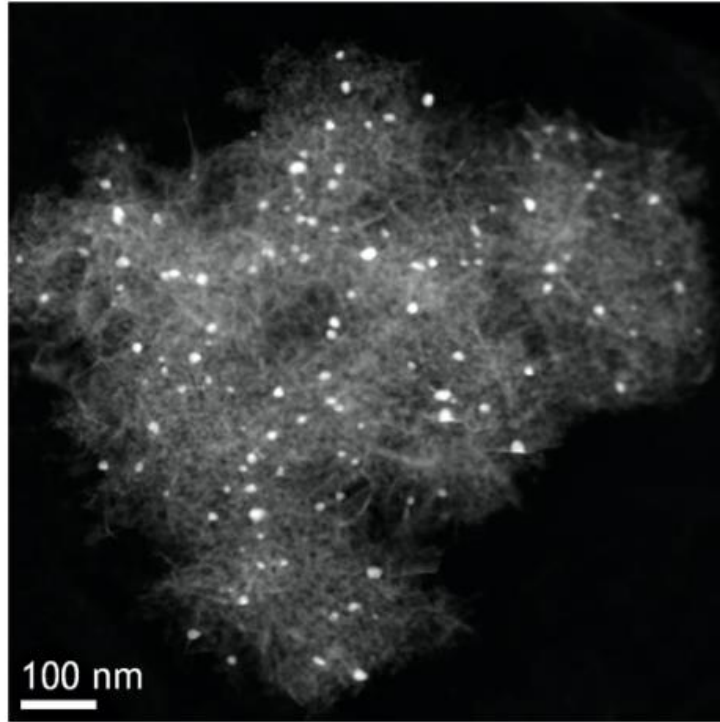
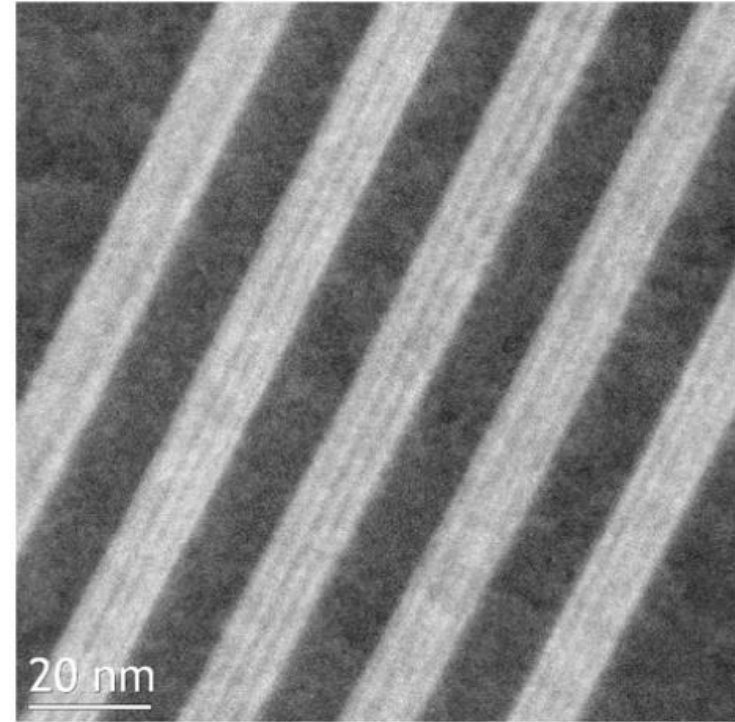


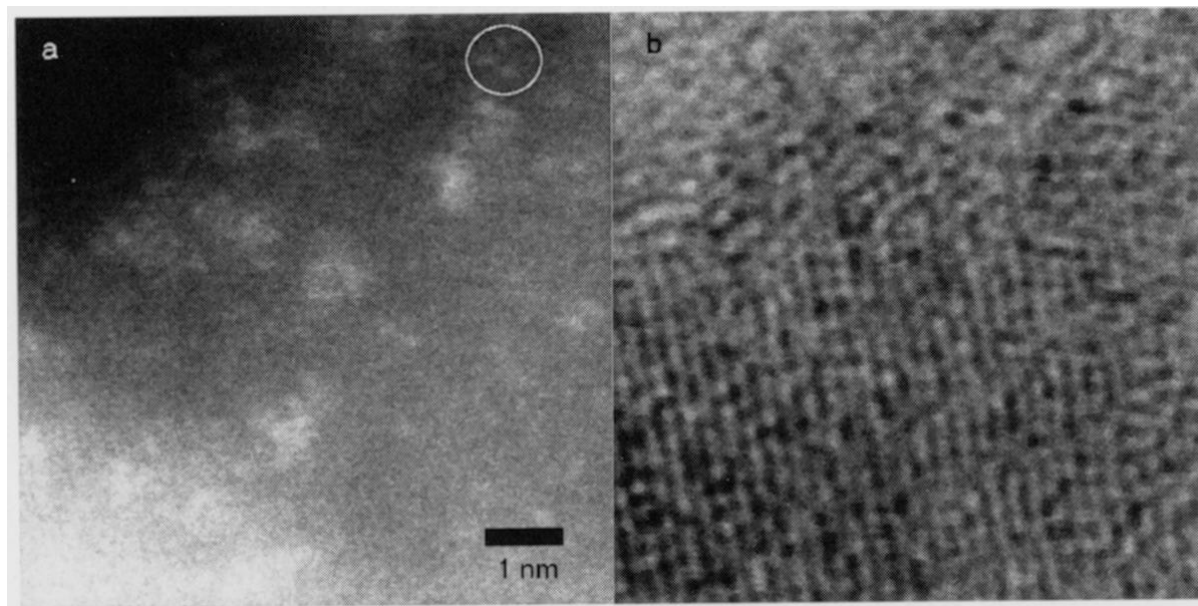
Figure 1-11. Images of a Pt particles on γ -alumina recorded in (a) bright field, (b) low-angle ADF, (c) HAADF, and (d) the ratio of high-angle to low-angle ADF signals. Particle contrast is highest in the HAADF image, reproduced from M. M. J. Treacy, PhD thesis, University of Cambridge, 1979, with permission.



Particules de Pt sur Al_2O_3



Multicouches Si-Ge/Si



- Particules de Pt sur Al_2O_3
- Ne sont pas visible en HRTEM, mais le deviennent en HAADF

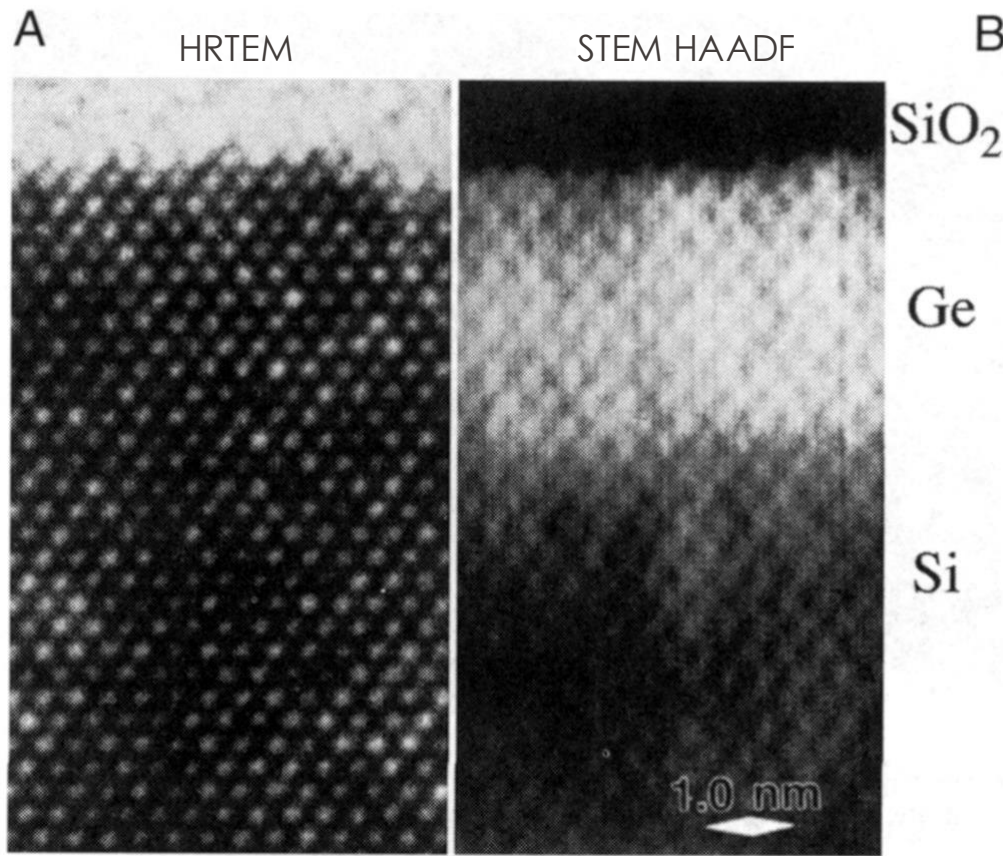


Figure 1-16. Images of a Ge film grown epitaxially on Si by an implantation and oxidation method. (a) Conventional TEM image from a JEOL 200CX, (b) Z-contrast image obtained with a VG Microscopes HB501UX clearly delineating the Ge layer, reproduced from Pennycook (1989a).

STEM: Effet de la défocalisation

- Pour le HR-STEM en HAADF, il n'y a pas d'inversion de contraste
- Par contre, il y a une défocalisation qui donne la meilleure résolution (= le pic d'intensité de la sonde le plus fin et élevé)

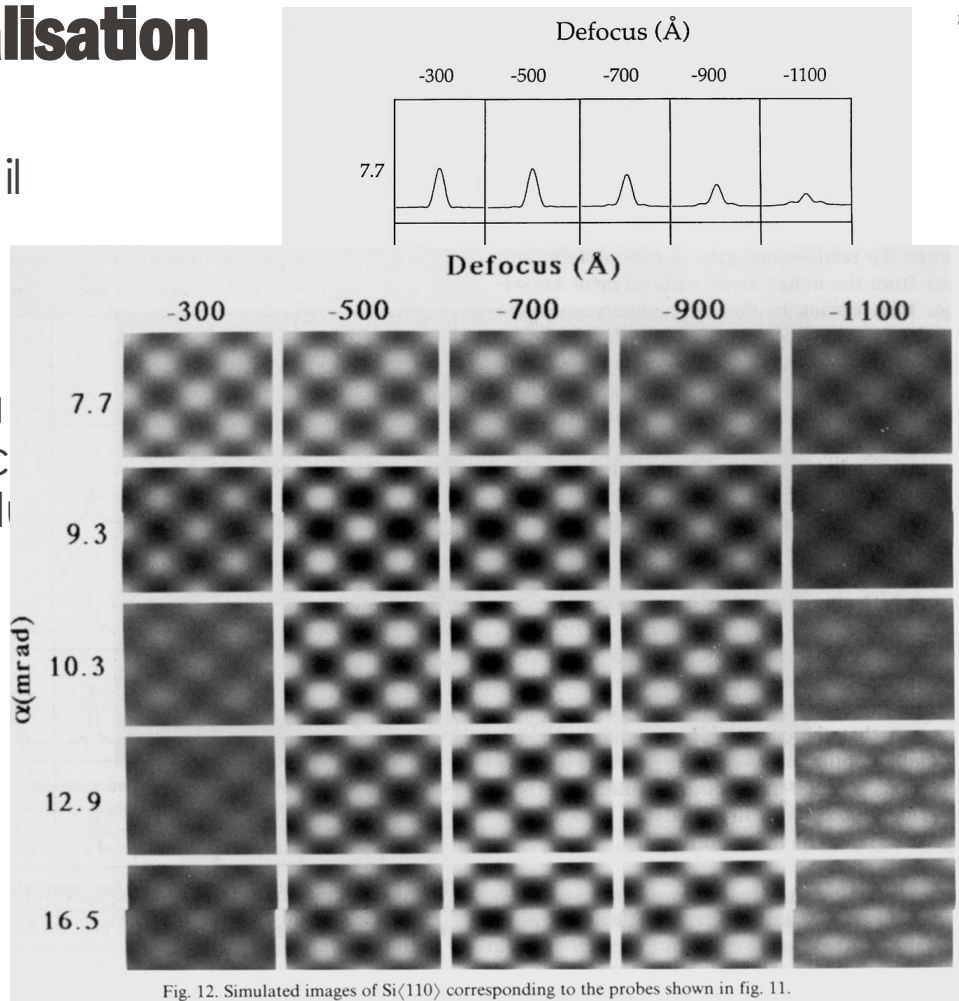


Fig. 12. Simulated images of $\text{Si}\langle 110 \rangle$ corresponding to the probes shown in fig. 11.

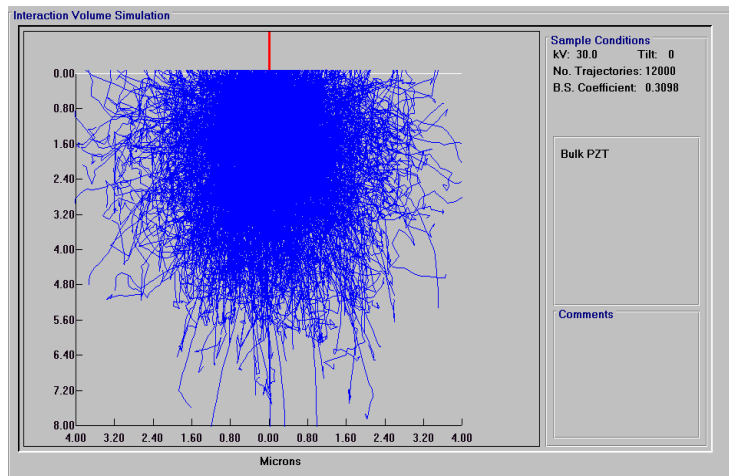
Quel type de contraste peut-on obtenir en STEM?

- A. Contraste en Z
- B. Contraste topographique
- C. Contraste de phase
- D. Contraste de diffraction

Quel est l'effet de la longueur de caméra?

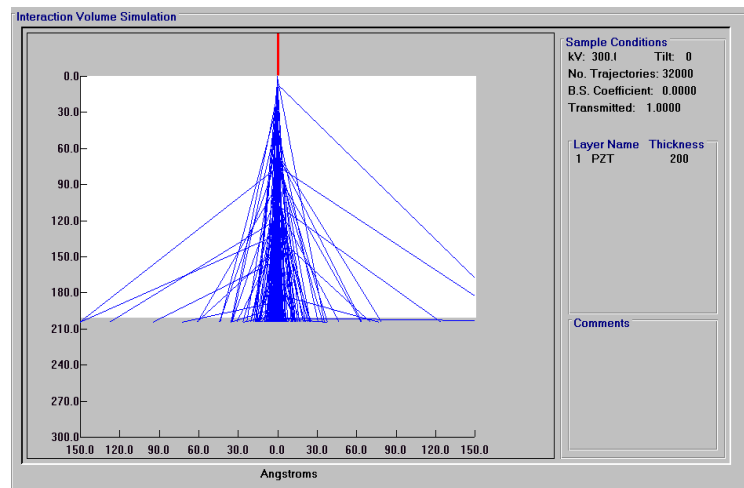
- A. Cela change le contraste en ADF
- B. Cela change le grandissement
- C. Cela change la profondeur de champ
- D. Cela change la focalisation

- Echantillons minces
- Facteurs de corrections négligeable: la quantification est plus simple (par rapport au SEM/EDS)
- Le faisceau se disperse moins dans l'échantillon
- Meilleure résolution spatiale
- Haute énergie: on a accès à toutes les raies en EDS
- STEM: la position du faisceau est parfaitement contrôlée

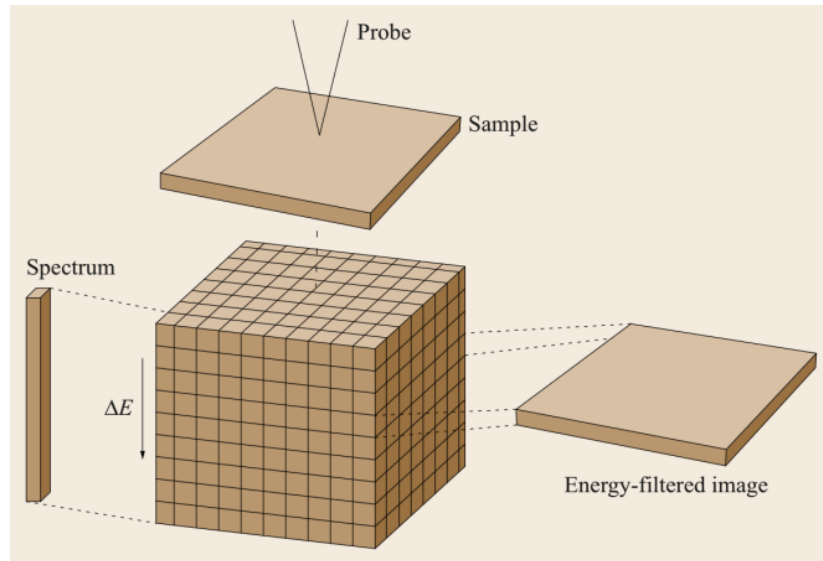


- Petit volume d'interaction
- Meilleure résolution spatiale pour l'analyse

- SEM: 30 keV, échantillon massif
- TEM: 300 keV, échantillon mince

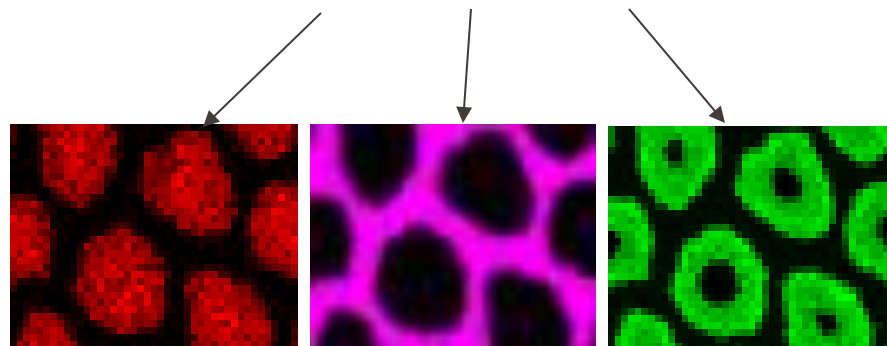
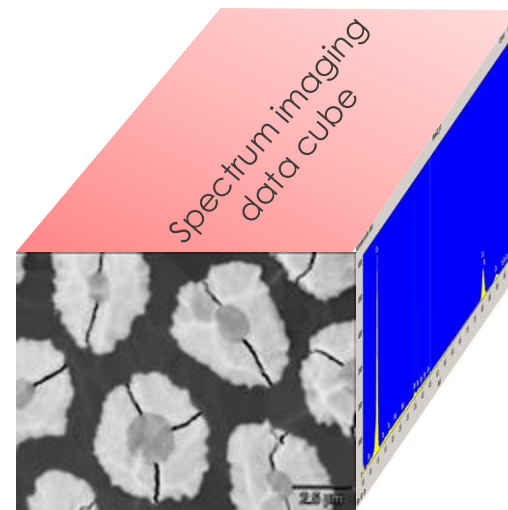


- Datacube: des spectres EDS sont collectés à chaque position de l'image
- Pour une énergie donnée, on peut recréer une image avec ce signal, c'est une cartographie élémentaire
- Même principe pour le EELS ou le filtre en énergie: on peut reconstruire le datacube en empilant des images filtrées



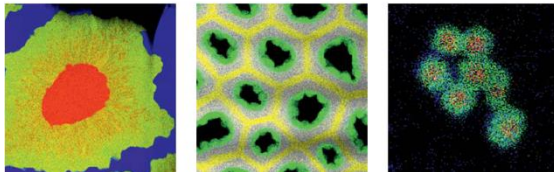
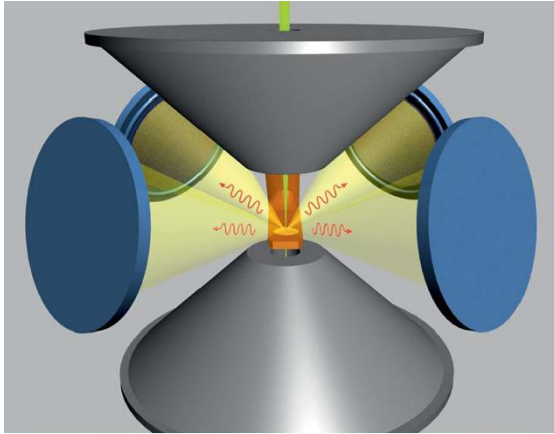
STEM: cartographie élémentaire

- Databcube
 - Un spectre complet est acquis pour chaque pixel de l'image
 - Les données sont enregistrées en 3D: x, y, E
- Traitement après l'acquisition
 - Chaque spectre peut être analysé et quantifié
 - Pour chaque pixel, on attribue une concentration en un élément
 - Cela représente des **cartographie par élément**

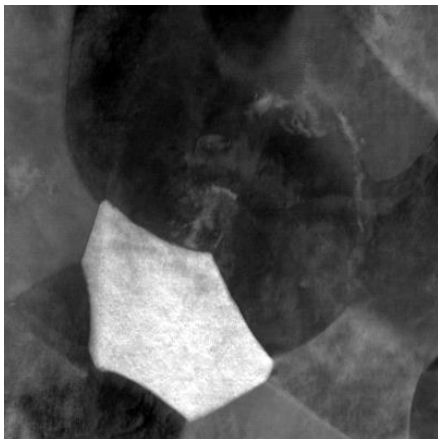


Analytical EDS @ CIME

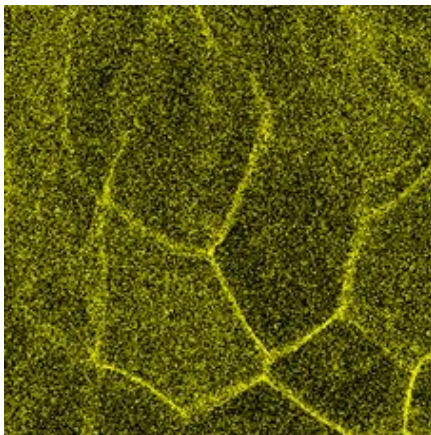
- ChemiSTEM™ Technology
- SDD detectors
- 4 det around the sample



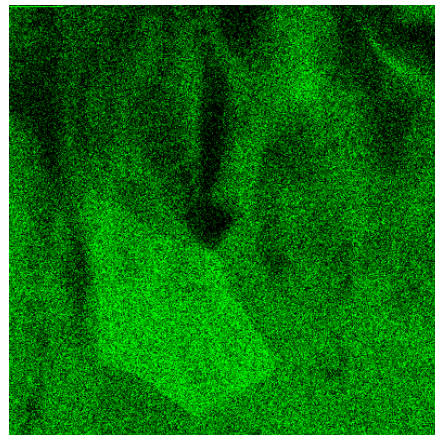
Combinaison STEM et EDS: cartographie quantitative



STEM DF



Cu

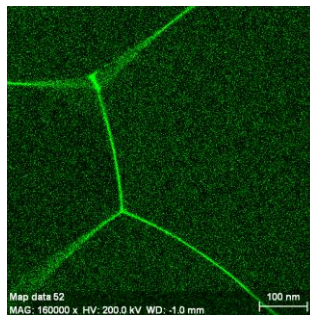
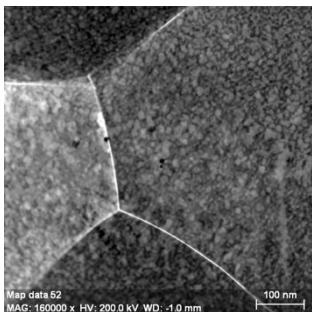


Sn

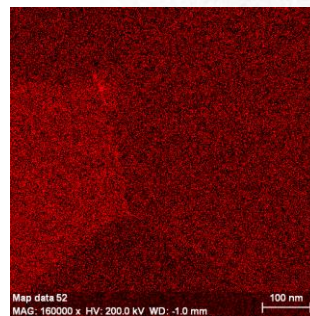
- 400 x 400 pixels (500 nm x 500 nm)
- 160'000 spectra
- 4 msec., (10min.), 2.5 nA

Combinaison STEM et EDS

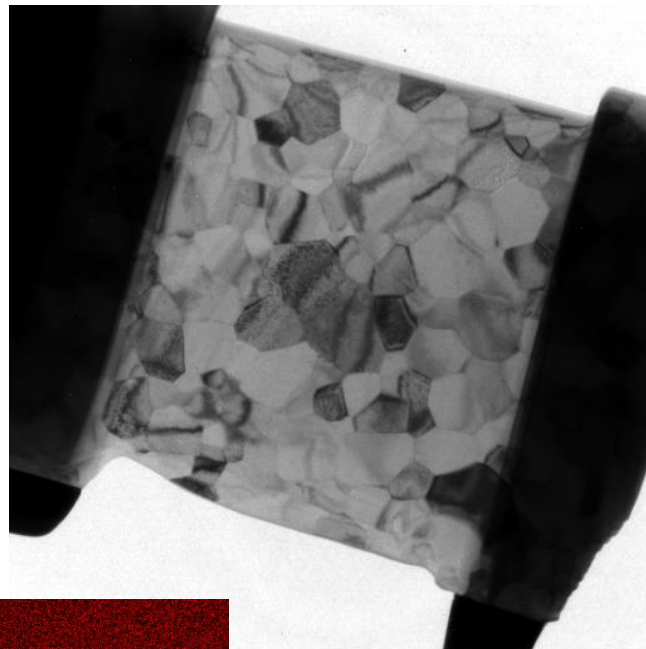
- Saphir synthétique
- Al_2O_3 dopé au La
- Les cartographies qualitatives montrent que le La se place aux joints de grains



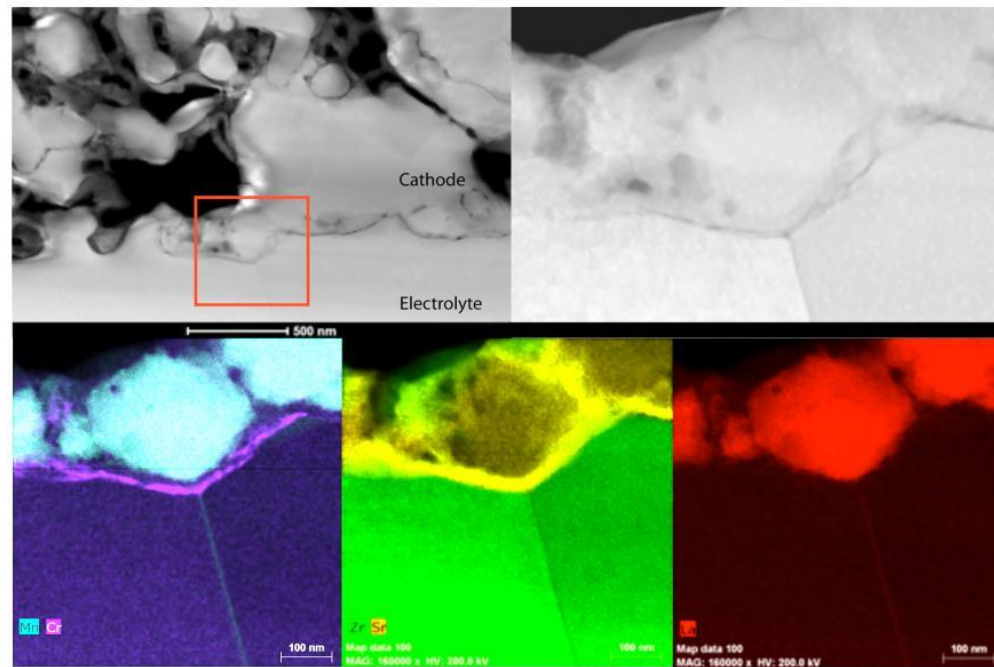
La at grain
boundaries



Cl (from synthesis)

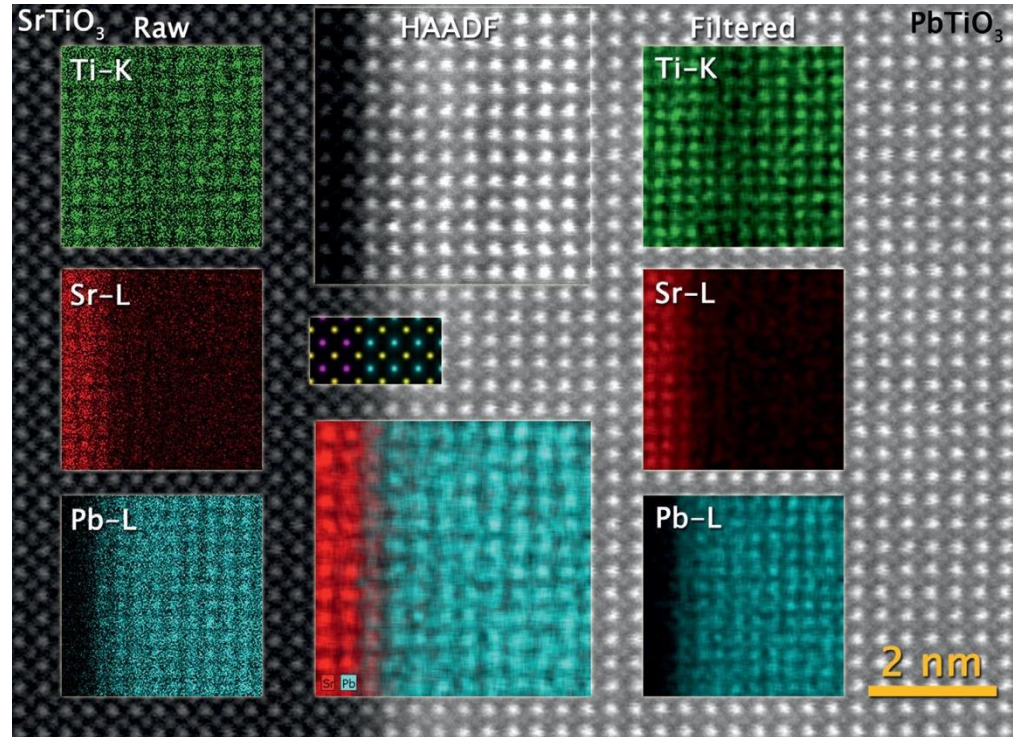


- Pile à combustible à oxyde solide (SOFC)
- Interface entre électrolyte et cathode
- On voit la diffusion du Mn dans l'électrolyte, par les joints de grains
- Chaque image peut être quantifiée

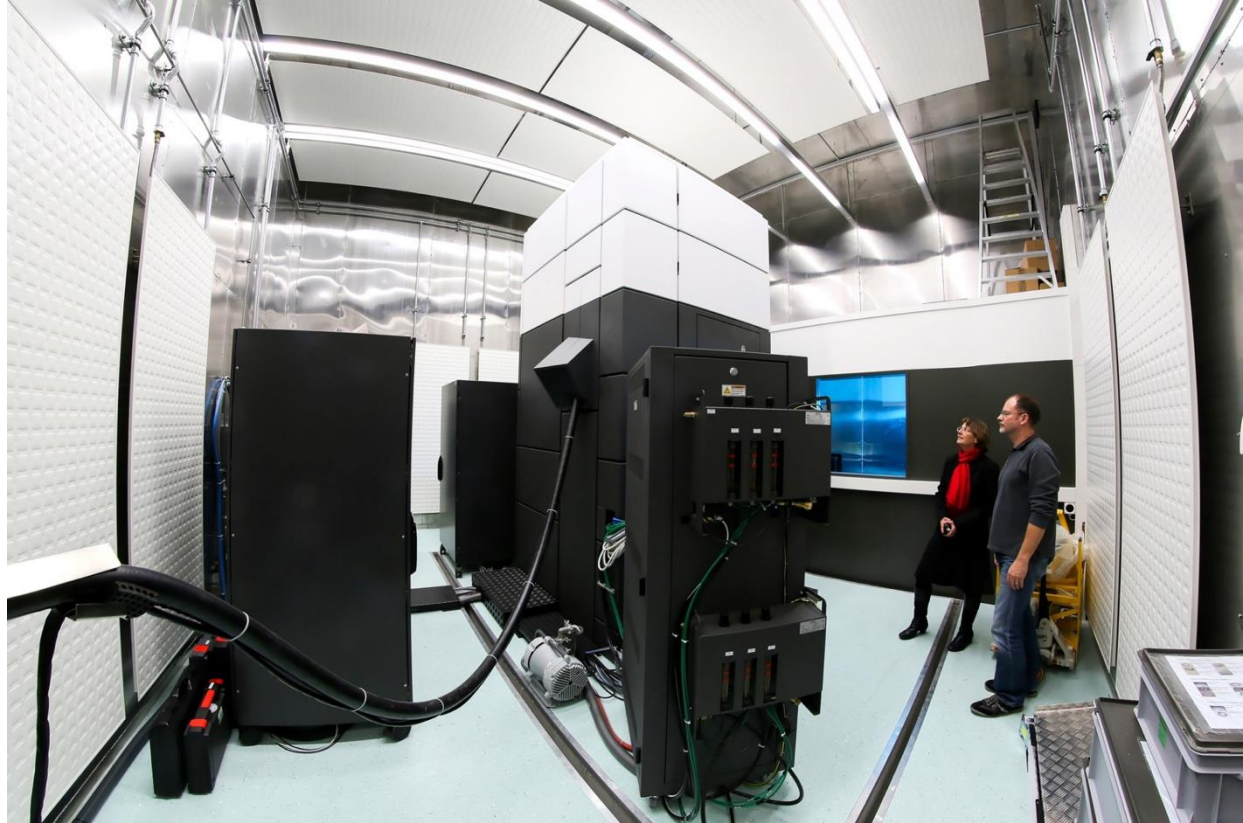


Combinaison HRSTEM et EDS

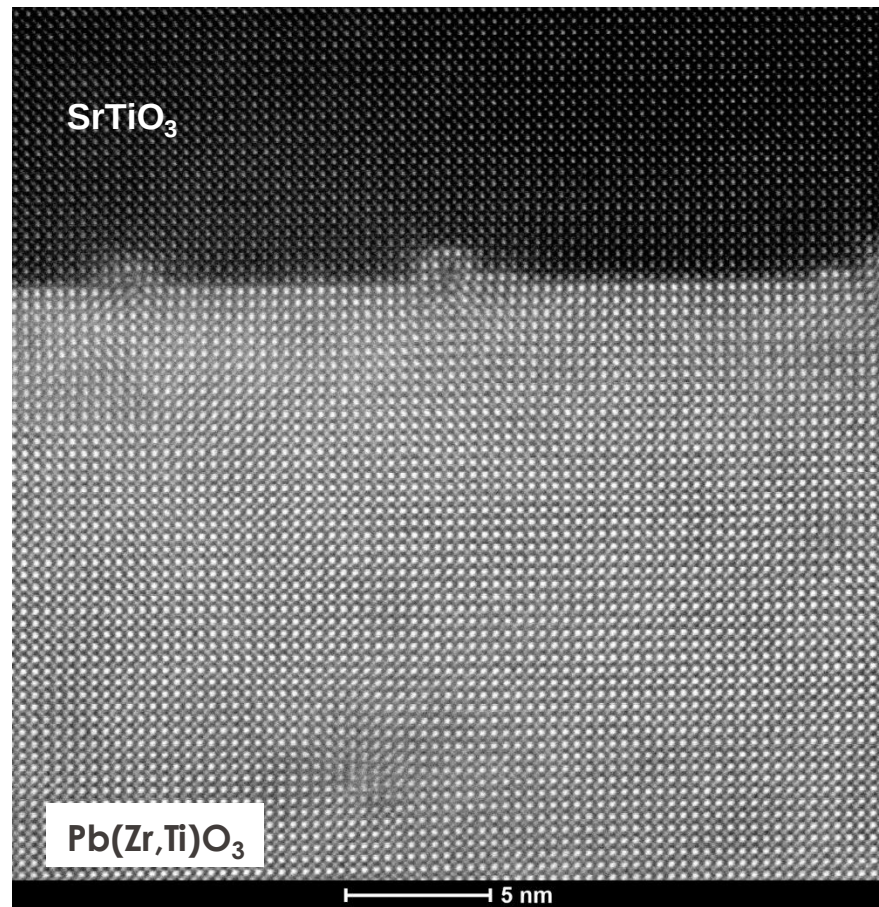
- Analyses point par point
- Permet d'avoir l'information chimique pour chaque colonne atomique



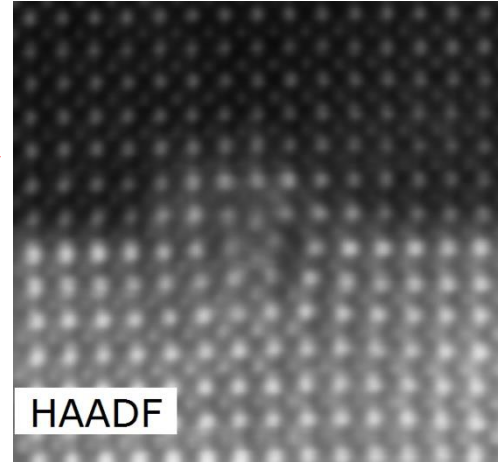
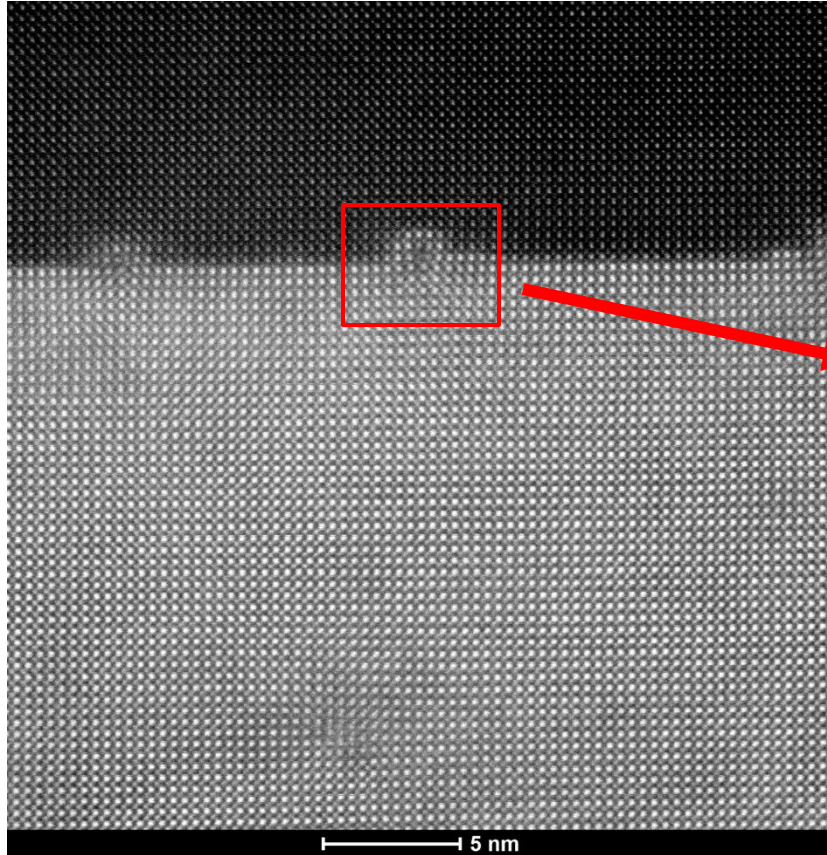
- Correction Cs pour la sonde et l'image
- ChemiSTEM EDS
- EELS spectrometer
- Monochromateur



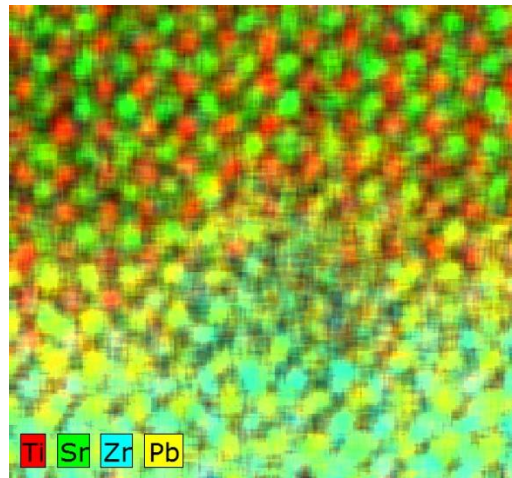
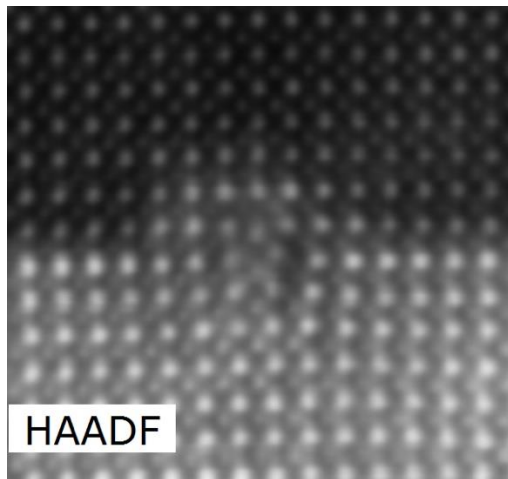
- STEM HAADF
- Haute résolution
- Possible de résoudre l'interface avec la résolution atomique
- Que se passe-t-il à l'interface?



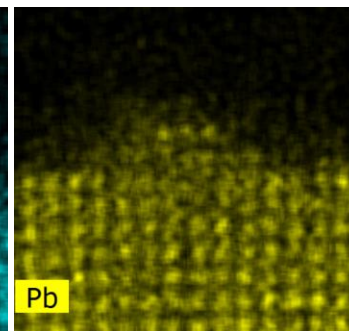
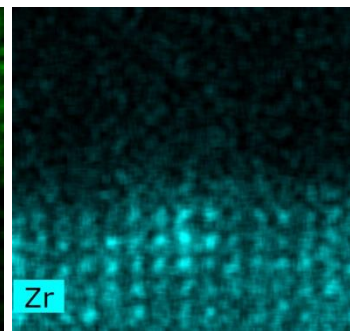
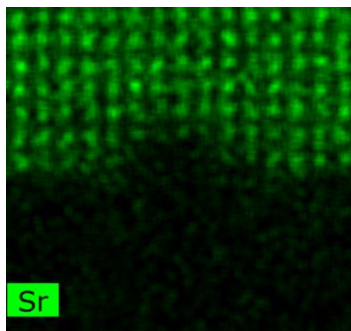
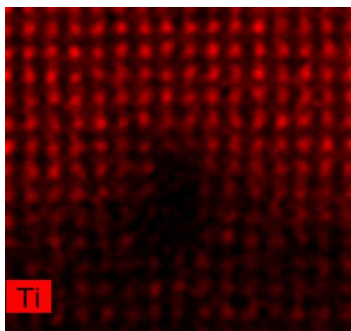
HRSTEM: contraste en Z à l'échelle atomique



Combinaison HRSTEM et EDS



Cartographie
élémentaire à
l'échelle
atomique!



Avantages

- Détection parallèle de différents signaux
- Placement du faisceau simple et précis (EDX, EELS)
- Petit volume d'interaction
- Haute énergie
- Permet d'éviter le contraste de diffraction (p.ex. 3D tomographie en HAADF)
- Contraste en Z

Inconvénients

- Longs temps d'acquisition (point par point)
- Déformation de l'image (bobines de déflexion)
- Procédure d'alignement complexe
- Plus coûteux

- Sonde focalisée, balayage, image point par point
- Intégration des signaux sur la surface des détecteurs
- Contraste de diffraction et en Z
- Idéal pour microanalyse: datacube

