



**Titre:** Modélisation de la diffusion des électrons dans des lames minces  
Title: observées à l'aide d'un détecteur HAADF au MEB

**Auteur:** Olivier Girard  
Author:

**Date:** 2019

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Girard, O. (2019). Modélisation de la diffusion des électrons dans des lames minces observées à l'aide d'un détecteur HAADF au MEB [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/4164/>  
Citation:

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/4164/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de recherche:** Gilles L'Espérance  
Advisors:

**Programme:** Maîtrise recherche en génie des matériaux  
Program:

**POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

**Modélisation de la diffusion des électrons dans des lames minces observées à  
l'aide d'un détecteur HAADF au MEB**

**OLIVIER GIRARD**

Département de mathématiques et de génie industriel

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de

*Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie des matériaux

Décembre 2019

**POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

**Modélisation de la diffusion des électrons dans des lames minces observées à  
l'aide d'un détecteur HAADF au MEB**

présenté par **Olivier GIRARD**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*  
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

**Jean-Paul BAÏLON**, président

**Gilles L'ESPÉRANCE**, membre et directeur de recherche

**Sylvain TURENNE**, membre

## REMERCIEMENTS

J'offre de sincères remerciements à mon directeur de recherche, M. Gilles L'Espérance, qui en plus de m'avoir encadré et orienté dans l'exécution de ce travail, m'a donné la chance de recevoir une formation rigoureuse et variée qui donne un sens à la somme de mes expériences académiques et professionnelles. Je lui suis par ailleurs reconnaissant d'avoir rendu possible mon intégration au sein du centre de caractérisation microscopique des matériaux (CM)<sup>2</sup> ainsi que d'avoir permis ma participation aux nombreux projets qui s'y mènent. Je dois le fort sentiment d'accomplissement personnel et professionnel qui m'habite ces dernières années à l'acquisition et à la prise en main de ces responsabilités.

Je dédie un merci particulier à Philippe Plamondon qui m'a tout appris sur la microscopie électronique à balayage. Les connaissances que j'ai acquises lors des cours, des formations individuelles et de nos discussions forment la base solide sur laquelle siège l'établissement de celles que j'ai accumulées tout au long de ma recherche.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à M. Jean-Paul Bailon pour ses conseils, sa vision et son savoir qui ont été indispensable lors de chaque rencontre qui a ponctué ce projet.

J'aimerais aussi remercier tous les membres du groupe de recherche du (CM)<sup>2</sup> qui m'ont toujours été d'une aide indéfectible, de près ou de loin dans la réalisation de mes tâches, ne serait-ce qu'en créant une ambiance de travail chaleureuse et propice à couvrir les projets les plus tendus.

Enfin, je ne pourrais omettre d'émettre ma reconnaissance envers tous mes amis proches et ma famille qui, en plus de constituer le berceau de mon essence sous toutes ses formes, subissent quotidiennement mais avec amour mes déblatérations scientifiques passionnées.

Merci beaucoup.

## RÉSUMÉ

Ce mémoire de maîtrise présente les plus récents développements théoriques sur la technique de microscopie électronique à balayage en transmission (STEM) utilisant un détecteur annulaire en fond sombre d'électrons diffusés à grands angles (HAADF) dans un microscope électronique à balayage (MEB). Le programme de simulation de trajectoires électroniques dans la matière CASINO a été utilisé pour simuler le signal HAADF en MEB et le contraste chimique d'une sélection d'échantillons pour quelques combinaisons des paramètres opérationnels du MEB et de l'échantillon qui sont la tension d'accélération des électrons, l'épaisseur de l'échantillon et la distance entre l'échantillon et le détecteur pour des dimensions données du détecteur. Les effets de la taille et de la position d'une seconde phase contenue dans la matrice qui constitue un échantillon mince ont aussi été analysés. Ces résultats préliminaires ont dévoilé une variation non-monotone du signal HAADF avec la composition chimique des échantillons et des paramètres opérationnels. Un programme de simulation de trajectoires électroniques dans la matière, MatSTEM, a donc été développé dans le but d'automatiser l'exécution en lots de simulations pour l'obtention d'une cartographie complète du signal HAADF, pour toutes les combinaisons des paramètres opérationnels et une plage plus complète de compositions d'échantillons. Cette cartographie a été adaptée sous la forme d'une base de données afin d'en faire un outil pour l'accompagnement d'observations HAADF en MEB et l'interprétation du contraste d'imagerie et l'optimisation des paramètres opérationnels pour un échantillon donné.

## ABSTRACT

This Master's thesis presents the latest theoretical developments on the Transmission Scanning Electron Microscopy (STEM) technique using a high-angle annular dark-field electron detector (HAADF) in a scanning electron microscope (SEM). The Monte Carlo simulation program CASINO was used to simulate the HAADF signal in SEM and the chemical contrast of a sample selection for some combinations of the operational parameters of the SEM and the sample which are the electrons accelerating voltage, the sample thickness and the distance between the sample and the detector for given detector dimensions. The effects of the size and position of a second phase contained in the matrix that constitutes a thin sample were also analyzed. These preliminary results revealed a non-monotonic variation of the HAADF signal with the chemical composition of the samples and operational parameters. An electron trajectories in matter simulation program, MatSTEM, has been developed in order to automate the execution in batches of simulations to obtain a complete mapping of the HAADF signal, for all combinations of operational parameters and a more complete range of sample compositions. This mapping was adapted in the form of a database in order to build a tool to use with the HAADF observations in SEM and to allow the interpretation of the image contrast and the optimization of the operational parameters for a given sample.

## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS . . . . .	iii
RÉSUMÉ . . . . .	iv
ABSTRACT . . . . .	v
TABLE DES MATIÈRES . . . . .	vi
LISTE DES TABLEAUX . . . . .	viii
LISTE DES FIGURES . . . . .	ix
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS . . . . .	xiii
LISTE DES ANNEXES . . . . .	xiv
CHAPITRE 1 INTRODUCTION . . . . .	1
CHAPITRE 2 THÉORIE ET REVUE BIBLIOGRAPHIQUE . . . . .	6
2.1 Microscopie électronique . . . . .	6
2.1.1 Les signaux en microscopie électronique . . . . .	6
2.1.2 Spectrométrie des rayons X . . . . .	16
2.1.3 Microscopie électronique à balayage . . . . .	19
2.1.4 Microscopie électronique en transmission . . . . .	19
2.1.5 Microscopie électronique à balayage en transmission . . . . .	21
2.2 Simulations Monte Carlo de trajectoires électroniques . . . . .	24
CHAPITRE 3 PARAMÈTRES OPÉRATIONNELS . . . . .	27
3.1 Présentation du problème . . . . .	27
3.2 Présentation des paramètres opérationnels . . . . .	29
3.2.1 Les paramètres opérationnels contrôlables . . . . .	29
3.2.2 Les paramètres de l'échantillon . . . . .	33
CHAPITRE 4 SIMULATIONS CASINO . . . . .	39
4.1 Étude de l'effet des paramètres opérationnels sélectionnés . . . . .	39
4.1.1 Effet de l'épaisseur de la lame mince . . . . .	41

4.1.2	Effet de la tension d'accélération . . . . .	44
4.1.3	Effet de la distance de détection . . . . .	47
4.2	Simulation du contraste chimique en HAADF . . . . .	52
4.3	Erreur des simulations Monte Carlo CASINO . . . . .	56
4.4	Étude de l'effet de la taille et de la profondeur de précipités dans une lame mince . . . . .	57
4.4.1	Précipités sphériques . . . . .	59
4.4.2	Précipités lamellaires . . . . .	62
4.5	Étude de l'effet de l'angle de convergence du faisceau . . . . .	64
CHAPITRE 5	DÉVELOPPEMENT DE MATSTEM ET RÉSULTATS . . . . .	67
5.1	Développement du simulateur . . . . .	68
5.1.1	Algorithme principal de la simulation . . . . .	68
5.1.2	Traitement des données . . . . .	75
5.2	Création de la base de données MatSTEM HAADF . . . . .	76
5.3	Étude de l'effet de paramètres sélectionnés . . . . .	79
5.3.1	Effet de l'épaisseur de la lame mince . . . . .	79
5.3.2	Effet de la tension d'accélération . . . . .	81
5.3.3	Effet de la distance de détection . . . . .	83
5.3.4	Discussion des études du signal en fonction de Z . . . . .	85
5.4	Optimisation des paramètres HAADF . . . . .	87
CHAPITRE 6	TRAVAUX FUTURS . . . . .	90
CHAPITRE 7	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS . . . . .	93
RÉFÉRENCES	. . . . .	95
ANNEXES	. . . . .	102



## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Comparaison entre EDS et WDS . . . . .	19
Tableau 4.1	Paramètres des simulations de la section 4.1 . . . . .	40
Tableau 4.2	Informations relatives aux éléments et composés simulés . . . . .	53
Tableau 4.3	Informations relatives aux éléments et composé simulés . . . . .	59
Tableau 4.4	Proportion des électrons qui atteignent le précipité sphérique dans une lame mince d'Ag de 100 nm . . . . .	61
Tableau 4.5	Proportion des électrons qui atteignent le précipité sphérique dans une lame mince d'Ag de 100 nm . . . . .	65
Tableau 5.1	Incréments entre les valeurs d'énergie de la banque de données de <i>fDCS</i>	72
Tableau 5.2	Informations sur les variables de la base de données MatSTEM HAADF	77
Tableau 5.3	Maximisation du contraste HAADF entre un précipité cubique de Mg <sub>2</sub> Si de 50 nm et la matrice d'aluminium avec les paramètres opérationnels pour 7 valeurs d'épaisseur différentes. . . . .	87

## LISTE DES FIGURES

Figure 2.1	Section efficace différentielle de diffusion élastique, 2007. Image du domaine public. . . . .	7
Figure 2.2	Simulation CASINO d'un volume d'interaction des électrons dans un échantillon massif d'aluminium à 15 kV. $R_{KO}=1.7 \mu\text{m}$ . . . . .	9
Figure 2.3	Schéma d'un détecteur Everhart-Thornley, 2007. Image du domaine public. . . . .	14
Figure 2.4	Volume d'interaction des électrons comprenant le volume de génération des rayons X caractéristiques, des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et du Bremsstrahlung. Image prise des notes de cours MTR6103A (Plamondon, 2017). . . . .	16
Figure 2.5	Schéma d'un détecteur WDS, 2007. Image du domaine public. . .	18
Figure 2.6	Schéma d'un détecteur Everhart-Thornley, 2007. Image du domaine public. . . . .	21
Figure 3.1	Schéma d'un STEM BF et HAADF . . . . .	28
Figure 3.2	Schéma d'un STEM BF et HAADF . . . . .	28
Figure 3.3	Représentation attendue de la distribution angulaire des trajectoires électroniques à la sortie d'une lame mince . . . . .	31
Figure 3.4	Faisceau d'électrons convergé sur une surface . . . . .	32
Figure 3.5	Double de l'angle de diffraction en fonction de la distance interplanaire d'un plan cristallin à une tension d'accélération de 30 kV . . . . .	37
Figure 3.6	Demi-angles de collection en fonction de la distance de détection pour le détecteur A63 de Gatan . . . . .	38
Figure 4.1	Détecteur A63 de Gatan . . . . .	39
Figure 4.2	Proportion des électrons du faisceau : $t = 50 \text{ nm}$ $E_0=30 \text{ kV}$   $DD = 2.5 \text{ mm}$ . . . . .	41
Figure 4.3	Proportion des électrons du faisceau : $t = 100 \text{ nm}$ $E_0=30 \text{ kV}$   $DD=2.5 \text{ mm}$ . . . . .	42
Figure 4.4	Proportion des électrons du faisceau : $t = 150 \text{ nm}$ $E_0=30 \text{ kV}$   $DD=2.5 \text{ mm}$ . . . . .	43
Figure 4.5	Proportion des électrons du faisceau : $t = 200 \text{ nm}$ $E_0=30 \text{ kV}$   $DD=2.5 \text{ mm}$ . . . . .	44
Figure 4.6	Signal HAADF en fonction de l'épaisseur pour l'Al, le Fe, le Cu, l'Ag et l'Au $E_0=30 \text{ kV}$   $DD=2.5 \text{ mm}$ . . . . .	45

Figure 4.7	Proportion des électrons du faisceau : $t = 100$ nm $E_0=10$ kV   DD=2.5 mm . . . . .	45
Figure 4.8	Proportion des électrons du faisceau : $t = 100$ nm $E_0=20$ kV   DD=2.5 mm . . . . .	46
Figure 4.9	Proportion des électrons du faisceau : $t = 100$ nm $E_0=30$ kV   DD=2.5 mm . . . . .	47
Figure 4.10	Proportion des électrons du faisceau : $t = 100$ nm $E_0=30$ kV   DD=0.25 mm . . . . .	48
Figure 4.11	Proportion des électrons du faisceau : $t = 100$ nm $E_0=30$ kV   DD=1.25 mm . . . . .	49
Figure 4.12	Proportion des électrons du faisceau : $t = 100$ nm $E_0=30$ kV   DD=2.5 mm . . . . .	49
Figure 4.13	Proportion des électrons du faisceau : $t = 100$ nm $E_0=30$ kV   DD=3.75 mm . . . . .	50
Figure 4.14	Comparaison des sections efficaces différentielles d'interaction élastique du Pt et de l'Au de ELSEPA . . . . .	51
Figure 4.15	Proportion des électrons au détecteur HAADF en fonction de la distance de détection . . . . .	52
Figure 4.16	Balayage du faisceau d'électrons dans CASINO . . . . .	52
Figure 4.17	Cartographie d'un précipité de MgZn dans une matrice d'Al (à gauche) et profil du graphique 3D de la cartographie (à droite) . . . . .	54
Figure 4.18	Cartographie d'un précipité de MgZn <sub>2</sub> dans une matrice d'Al (à gauche) et profil du graphique 3D de la cartographie (à droite) . . . . .	55
Figure 4.19	Cartographie d'un précipité de Mg <sub>2</sub> Si dans une matrice d'Al (à gauche) et profil du graphique 3D de la cartographie (à droite) . . . . .	55
Figure 4.20	Moyenne du signal HAADF pour 100 nm d'Al en fonction du Nombre d'électrons simulés . . . . .	56
Figure 4.21	Écart-type du signal pour une épaisseur de 100 nm d'Al en fonction du nombre d'électrons simulés . . . . .	57
Figure 4.22	Détecteur HAADF et catégories d'électrons . . . . .	57
Figure 4.23	Schéma de la simulation d'un précipité de forme sphérique dans une lame mince . . . . .	58
Figure 4.24	Schéma de la simulation d'un précipité de forme sphérique dans une lame mince . . . . .	59

Figure 4.25	Évolution des proportions des électrons dans chaque catégorie en fonction de la taille du précipité sphérique d'Ag <sub>3</sub> Sn et de sa position dans une matrice d'Ag . . . . .	60
Figure 4.26	Évolution des proportions des électrons dans chaque catégorie en fonction de la taille du précipité sphérique de Sn et de sa position dans une matrice d'Ag . . . . .	61
Figure 4.27	Évolution des proportions des électrons dans chaque catégorie en fonction de la taille du précipité lamellaire d'Ag <sub>3</sub> Sn et de sa position dans une matrice d'Ag . . . . .	62
Figure 4.28	Évolution des proportions des électrons dans chaque catégorie en fonction de la taille du précipité lamellaire de Sn et de sa position dans une matrice d'Ag . . . . .	63
Figure 4.29	Signal au détecteur pour une épaisseur de 100 nm d'Al en fonction de l'angle de convergence d'un faisceau conique . . . . .	64
Figure 5.1	Organigramme de simulation MatSTEM . . . . .	69
Figure 5.2	Organigramme de l'étape de la simulation de la trajectoire d'un électron	69
Figure 5.3	Organigramme de la routine de génération de la banque de données MatSTEM HAADF . . . . .	78
Figure 5.4	Pourcentage d'électrons dans chaque catégorie en fonction du numéro atomique calculé avec MatSTEM pour 3 épaisseurs différentes. . . . .	80
Figure 5.5	Pourcentage d'électrons dans chaque catégorie en fonction du numéro atomique calculé avec MatSTEM pour 3 énergies différentes . . . . .	82
Figure 5.6	Pourcentage d'électrons dans chaque catégorie en fonction du numéro atomique calculé avec MatSTEM pour 3 distances de détection différentes. . . . .	84
Figure 5.7	Pourcentage d'électrons dans chaque catégorie en fonction du numéro atomique calculé avec MatSTEM pour une distance de détection de 3.75 mm. . . . .	85
Figure 5.8	Cartographie d'un précipité de Mg <sub>2</sub> Si dans l'Al $E_0=10$ keV, $t=100$ nm, $DD=1.5$ mm . . . . .	88
Figure 5.9	Cartographie d'un précipité de Mg <sub>2</sub> Si dans l'Al $E_0=10$ keV, $t=150$ nm, $DD=3.25$ mm . . . . .	88
Figure 5.10	Cartographie d'un précipité de MgZn dans l'Al $E_0=15$ keV, $t=100$ nm, $DD=2$ mm . . . . .	89
Figure 5.11	Cartographie d'un précipité de MgZn dans l'Al $E_0=10$ keV, $t=150$ nm, $DD=2.5$ mm . . . . .	89

Figure 5.12	Cartographie d'un précipité de $\text{Ag}_3\text{Sn}$ dans l'Ag $E_0=5$ keV, $t=75$ nm, $DD=2.75$ mm . . . . .	89
Figure 5.13	Cartographie d'un précipité de $\text{Ag}_3\text{Sn}$ dans l'Ag $E_0=15$ keV, $t=100$ nm, $DD=1.75$ mm . . . . .	89
Figure A.1	Masse volumique en fonction de Z . . . . .	102
Figure B.1	Section efficace totale de diffusion élastique en fonction de Z . . . . .	103

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ADF	Annular dark field
BF	Bright field
DF	Dark field
HAADF	High angle annular dark field
ME	Microscopie électronique
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique en transmission
STEM	Scanning transmission electron microscope

**LISTE DES ANNEXES**

ANNEXE A MASSE VOLUMIQUE . . . . .	102
ANNEXE B SECTION EFFICACE TOTALE DE DIFFUSION ÉLASTIQUE . . . .	103

## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

La microscopie électronique (ME) regroupe des techniques d'imagerie qui se distinguent de celles de la microscopie optique par l'utilisation d'électrons comme particules pour transporter l'information à l'origine du contraste entre les pixels d'une image. En particulier, le fait d'avoir recours à des électrons confère aux microscopes électroniques un pouvoir de résolution au moins 200 fois supérieur à celui d'un appareil d'imagerie utilisant des photons, principalement parce que la longueur d'onde des électrons accélérés en ME est au minimum 4 ordres de grandeur inférieure à celle des ondes électromagnétiques du domaine visible, rayonnement typiquement utilisé en microscopie optique. Par ailleurs, la multitude des interactions possibles entre les électrons et la matière génère une variété de signaux que l'on peut détecter et distinguer à l'aide d'une instrumentation appropriée, chacun des signaux transportant avec lui une information spécifique sur la région sondée d'un échantillon. Ceci permet la convergence d'un ensemble de systèmes d'analyse et d'observation pouvant fournir des informations complémentaires au sein d'un même appareil. Ces systèmes correspondent à des détecteurs qui collectent les signaux et les acheminent à l'instrumentation électronique pour qu'ils soient traités dans le but de construire une image. Des phénomènes dont on détecte les signaux générés, trois principaux types de contraste en imagerie peuvent être extraits : contraste topographique, contraste chimique et contraste cristallographique. Des analyses chimiques quantitatives et semi-quantitatives complémentaires aux observations peuvent aussi être exécutées, toujours avec les avantages de la haute résolution de la ME. La polyvalence de cette technique de caractérisation est l'un des aspects d'intérêt pour les milieux universitaires et industriels œuvrant en science des matériaux, en physique, en biologie, et dans plusieurs autres domaines où l'observation à haute résolution d'échantillons s'avère pertinente.

On sépare généralement la microscopie électronique en deux techniques elles-mêmes respectivement représentées par deux appareils distincts : le microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope électronique en transmission (MET). Le premier repose sur le balayage du faisceau d'électrons sur la surface d'un échantillon massif, soit un échantillon dont l'épaisseur est si élevée que les électrons ne peuvent s'échapper de son volume que par la surface d'où ils sont entrés, le reste des électrons étant contenu et absorbé dans l'échantillon. Cette technique se distingue par une profondeur de champ optique pouvant atteindre des valeurs de plusieurs millimètres ainsi qu'une facilité d'utilisation relative, une simplicité d'appareillage et une polyvalence qui font défaut à la technique de MET. Les images obtenues à partir de l'appareillage typique d'un MEB peuvent présenter des contrastes topographiques,



chimiques ou une combinaison des deux. Les avantages du MEB existent toutefois au prix d'un pouvoir de résolution moindre, les MEB les plus sophistiqués atteignant une résolution maximale de 0.4 nanomètres alors que la technique de MET rend possible l'observation d'atomes séparés de moins d'un angström avec une résolution maximale de 0.04 nm chez les meilleurs appareils. L'atteinte d'une résolution supérieure en MET est tributaire du principe de l'imagerie en transmission d'échantillons suffisamment minces pour être transparents aux électrons du faisceau. De tels échantillons sont appelés lames minces et peuvent aujourd'hui atteindre des épaisseurs aussi faibles que 50 nm.

En l'absence d'un système de balayage, l'imagerie en MET est limitée au contraste cristallin et chimique. Des systèmes de balayage du faisceau d'électrons adaptés au MET ont dû être développés afin de générer rapidement des images en contraste chimique à des résolutions atomiques sans avoir recours à des analyses rayons X. Le développement de tels systèmes au sein des MET a constitué la création d'un domaine de microscopie électronique original : la microscopie électronique à balayage en transmission en MET (STEM MET). Parallèlement, des observations d'échantillons minces ont pu être effectuées en MEB, créant la technique de STEM MEB. La différence théorique fondamentale entre les deux techniques est l'énergie des électrons qui sont accélérés vers l'échantillon et le traversent. En MEB, les électrons ont une énergie qui varie entre 0.1 et 30 keV alors qu'en MET, les énergies vont environ entre 80 keV à 500 keV.

Bien que la technique STEM puisse en pratique être intégrée aussi bien en MEB qu'en MET, il a été nécessaire d'attendre que des méthodes de préparation d'échantillons très minces (d'épaisseur en deçà de 100 nm) soient développées avant que le pouvoir de résolution en imagerie de la technique STEM-MEB devienne assez élevé pour que l'observation d'échantillons minces y soit justifiée. De plus, la longueur d'onde élevée des électrons de faible énergie au MEB implique que les faisceaux d'électrons qui sont diffractés (information cristalline) le sont à de grands angles (selon l'équation de Bragg, équation 2.12 présentée au chapitre 2) comparativement à ceux du MET. Ces faisceaux peuvent alors se mêler aux électrons incohérents (informations chimiques) lorsqu'ils sont transmis par un échantillon cristallin. Les images obtenues avec un tel appareillage contiennent un contraste de double nature, ce qui représente un obstacle de taille pour leur interprétation. Ce problème peut aussi apparaître en MET et Howie (1979) a proposé l'augmentation des angles de collections d'un détecteur STEM annulaire en fond sombre (ADF) pour exclure les faisceaux diffusés de manière cohérente (diffraction) et ne collecter ainsi que les électrons issus de processus de diffusion incohérente (faisceau diffusé). Il a par la suite été démontré que cette même méthodologie peut être appliquée à la conception d'un détecteur STEM-MEB pour réduire significative-

ment et potentiellement même supprimer totalement le signal de diffraction (L’Espérance, Bailon, Sioui-Latulipe, Hunt, & Gubbens, 2016). Il s’agit alors d’un détecteur HAADF.

Bien que l’utilisation de détecteurs HAADF en MEB commence aujourd’hui à apparaître en caractérisation des matériaux, la nature du contraste obtenu avec cette technique d’imagerie est parfois mal comprise et il n’existe à ce jour aucun modèle complet qui en permette l’interprétation. Le contraste HAADF en MEB a longtemps été supposé comme analogue au contraste ADF en MET, soit donc un contraste  $Z$ , ce qui s’avère vrai pour certaines compositions d’échantillons (Volkenandt, Müller, Hu, Schaadt, & Gerthsen, 2010), mais plusieurs études (Grillon, 2006 ; Morikawa, Kamiya, Watanabe, Nakagawa, & Ishitani, 2006 ; Van Ngo, Hernandez, Roth, & Joy, 2007) pointent vers une interprétation du contraste HAADF en MEB plus complexe qu’une dépendance linéaire au numéro atomique mais aussi beaucoup plus fidèle aux résultats expérimentaux et numériques. En effet, la variété des paramètres opérationnels que l’on identifie ainsi que le recours souvent nécessaire à des simulations Monte Carlo pour appuyer les observations mettent en lumière la non-trivialité de l’interprétation de ce contraste. Parmi les paramètres qui influencent le contraste, on compte la tension d’accélération, les angles de collection (et donc la géométrie) du détecteur, l’épaisseur de l’échantillon et bien sûr, la composition de l’échantillon.

Cette variation non-intuitive du signal HAADF en fonction des paramètres souligne la difficulté d’interprétation et d’optimisation de cette technique pour l’imagerie d’échantillons, mais révèle aussi un potentiel d’utilisation inusitée de cette technique. L’utilisation séparée de différents régimes de détection possibles avec à chacun leur propre combinaison des paramètres pourrait en effet être faite de manière à obtenir différents contrastes mettant en lumière des aspects d’un échantillon qui ne pourraient être imagés autrement, comme par exemple avec des échantillons biologiques (Takaoka, 2006). Or, une telle mise à profit de ces paramètres nécessite une compréhension profonde de leurs effets combinés, la pleine exploitation du potentiel de cette technique d’imagerie ne peut donc être effectuée qu’à partir d’un modèle complet de la détection HAADF. Cette modélisation fait l’objet de ce travail de recherche et elle est effectuée à l’aide d’un programme de simulation Monte Carlo de trajectoires électroniques dans la matière développé lors de ce projet.

Plus précisément, les objectifs du projet sont les suivants :

1. Trouver et comprendre les conditions où un signal qui varie proportionnellement à  $Z$  peut être obtenu en détection HAADF au MEB.
2. Développer des outils qui permettent d’interpréter le contraste et le signal HAADF pour un ensemble de paramètres opérationnels donnés et pour un ensemble représen-

tatif d'échantillons.

3. Évaluer et quantifier l'effet des paramètres opérationnels sur le signal HAADF dans l'optique du développement d'une méthode de quantification chimique.
4. Optimiser les paramètres d'imagerie HAADF au MEB.

Outre l'établissement d'un modèle d'opération HAADF à une tension d'accélération plus faible ou égale à 30 kV, le développement du détecteur A63 introduit par L'Espérance et al. (2016) est poursuivi dans ce travail. La géométrie, les dimensions et les caractéristiques de ce détecteur sont utilisées pour tous les calculs qui relient les phénomènes physiques modélisés et simulés de ce travail à la détection HAADF.

Le déploiement théorique nécessaire à la compréhension des problématiques du projet sera effectué au second chapitre. L'origine physique des signaux d'imagerie et d'analyse en microscopie électronique pertinents dans ce travail sera présentée en détail, suivie par une revue de littérature sur la technique STEM en MET et en MEB. La méthode de simulation Monte Carlo sera ensuite introduite et le modèle des interactions individuelles pour la simulation Monte Carlo de trajectoires électroniques sera ensuite présenté. Quelques modèles physiques de section efficaces de interactions élastiques entre électrons et atomes seront brièvement présentés et la sélection du modèle ELSEPA (Salvat, Jablonski et Powell, 2005) sera justifiée.

Les aspects géométriques de la détection HAADF seront abordés au troisième chapitre. La définition géométrique du problème sera effectuée en vue d'identifier les paramètres opérationnels pouvant avoir un effet sur l'acheminement au détecteur des électrons diffusant au travers d'un échantillon mince. Ces paramètres seront expliqués et leurs importances seront discutées. Leurs effets sur la diffusion électronique seront brièvement analysés à partir des éléments théoriques exposés au chapitre 2 et des hypothèses seront émises quant à ces effets.

Le quatrième chapitre portera sur une série d'études numériques réalisées afin de valider la conception du détecteur A63. Chacune de ces études a été réalisée par simulation Monte Carlo à l'aide du logiciel CASINO. L'obtention d'un contraste en imagerie pour de faibles différences de  $Z$  a été abordée dans le but de démontrer numériquement la sensibilité chimique du détecteur A63. Les études de l'effet de la taille et la position de précipités dans une matrice métallique et l'effet de l'angle de convergence du faisceau d'électrons sont aussi présentées. La convergence numérique de résultats de simulations Monte Carlo faites avec CASINO sera finalement exposée afin de fournir, d'une part, une validation des résultats et d'autre part, une étude de l'erreur statistique en fonction du nombre d'électrons de simulation.

Le cinquième chapitre concernera le programme de simulation Monte Carlo MatSTEM que

nous avons développé sous Matlab dans le cadre de ce projet. Le développement de MatSTEM a principalement été fait à des fins d'exécution de simulations en lots pour toutes les combinaisons des paramètres opérationnels importants tel que définis au chapitre 3. Une présentation de l'architecture du code et du calcul des trajectoires électroniques y sera faite, suivie de la modélisation complète de la détection HAADF à basse énergie (1 à 30 keV) établie grâce à MatSTEM.

Au sixième chapitre, les idées directrices et les objectifs des travaux futurs seront brièvement présentées, avant de conclure sur les objectifs et les résultats du projet.

## CHAPITRE 2 THÉORIE ET REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

### 2.1 Microscopie électronique

Lors d'une observation en microscopie électronique, une source d'électrons génère des électrons par émission thermoïonique ou par effet de champ. Ces électrons, les électrons primaires, sont accélérés puis convergés sur un échantillon à l'aide d'une série de lentilles magnétiques positionnées dans la colonne du microscope. Afin d'éviter l'interaction entre les électrons primaires et les atomes et particules qui composent l'atmosphère ambiante, les électrons, l'échantillon et les détecteurs sont placés dans un environnement «sous vide», soit à des pressions d'environ  $10^{-5}$  Pa en MEB et  $10^{-7}$  Pa en MET. Cette très basse pression est réalisée dans une enceinte étanche connectée à un système de pompage qui maintient continuellement le vide nécessaire à l'imagerie à haute résolution (Goldstein et al., 2018a). Les électrons primaires sont donc accélérés dans l'enceinte sous vide vers la surface de l'échantillon où ils interagissent avec ses atomes et génèrent des signaux qui sont captés par des détecteurs d'électrons et de rayons X.

#### 2.1.1 Les signaux en microscopie électronique

Les signaux (électrons ou rayons X) sont générés par les interactions entre les atomes et les électrons primaires lorsque ces derniers diffusent dans l'échantillon. On peut classer les interactions entre électrons et atomes dans deux catégories : la diffusion élastique et la diffusion inélastique.

##### 2.1.1.1 Diffusion élastique

Un électron qui subit une interaction élastique avec un atome ne perd qu'une fraction négligeable de son énergie cinétique initiale. La conservation de la quantité de mouvement implique néanmoins que sa trajectoire soit déviée par cette interaction. L'angle de cette déviation dépend alors de la trajectoire incidente de l'électron par rapport à l'atome mais aussi du potentiel électrostatique que subit l'électron diffusé au voisinage de cet atome. En effet, plus le numéro atomique ( $Z$ ) est élevé, plus le potentiel électrostatique généré par un noyau atomique est élevé. Un électron au voisinage d'un atome subira donc une force d'autant plus élevée et ainsi en ira son angle de déviation.

Le phénomène de diffusion élastique d'une particule chargée incidente sur un atome au numéro atomique  $Z$  a été modélisé pour la première fois par le physicien Ernest Rutherford en 1911. La

relation classique entre la section efficace de diffusion élastique et l'angle polaire de diffusion  $\theta$  est l'équation fondamentale de la diffusion Rutherford (Dale E. Newbury, Joy, Echlin, Fiori, & Goldstein, 1986b) :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Ze^2}{16\pi\epsilon_0 E_0} \right)^2 \frac{1}{\left( \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + 3.4 \times 10^{-3} \frac{Z^{2/3}}{E_0} \right)^2} \quad (2.1)$$

où  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  est la section efficace  $\sigma$  différentielle par rapport à l'angle solide  $\Omega$  et  $E_0$  correspond à l'énergie cinétique de la particule incidente.

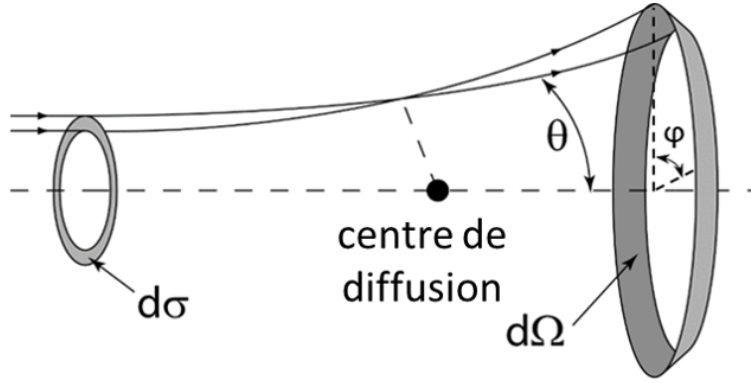


Figure 2.1 Section efficace différentielle de diffusion élastique, 2007. Image du domaine publique.

L'équation 2.1 prévoit donc que les électrons d'énergie  $E_0$  d'un faisceau collimaté dirigé vers un atome ayant un  $Z$  donné seront tous diffusés à des angles polaires différents selon la distance entre leur vecteur de trajectoire et le centre de masse de l'atome tout en respectant une distribution angulaire caractéristique du couple de paramètres  $(Z, E_0)$ . Cette distribution angulaire peut être intégrée puis normalisée par la section efficace totale  $\sigma_T$  afin d'obtenir la fonction de répartition (ou distribution cumulative) de l'angle de diffusion :

$$R = \frac{\int_0^{\theta_i} \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin \theta d\theta} = \frac{\int_0^{\theta_i} \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin \theta d\theta}{\sigma_T} \quad (2.2)$$

où  $R$  est la probabilité qu'un électron soit diffusé à un angle  $\theta$  entre 0 et  $\theta_i$ .  $\sigma_T$  est la section efficace d'interaction élastique pour un atome à  $Z$  donné et un électron d'énergie cinétique  $E_0$  pour tous les angles de diffusion compris entre 0 et  $\pi$ . En utilisant l'équation 2.1, on peut résoudre analytiquement l'équation 2.2. D. E. Newbury (1989) obtient l'expression suivante :

$$R = P[0 < \theta < \theta_i] = \frac{1 + \delta}{1 + \frac{2\delta}{1 - \cos \theta_i}} \quad (2.3)$$

avec

$$\delta = 3.4 \times 10^{-3} \frac{Z^{2/3}}{E_0} \quad (2.4)$$

qui est le paramètre d'écrantage du nuage électronique introduit par Henoc & Maurice (1977) et qui représente la dépendance en  $Z$  et en  $E_0$  (en keV) de la probabilité  $R$  définie précédemment. L'équation 2.3 est décroissante par rapport à  $\delta$  tant que le dénominateur est plus grand que le numérateur, soit donc tant que  $\cos \theta_i > -1$  ou plutôt que  $\theta_i < \pi$ . Ce résultat implique que la probabilité que l'angle  $\theta$  de diffusion d'un électron incident soit plus faible qu'un angle  $\theta_i < \pi$  décroît avec le numéro atomique de l'atome diffusant et croît avec l'énergie cinétique de l'électron incident. Inversement, l'augmentation du numéro atomique fait croître la probabilité qu'un électron soit diffusé à un angle  $\theta > \theta_i$ . L'angle polaire de diffusion d'un électron par un atome tend donc à croître avec  $Z$  et à décroître avec l'énergie  $E_0$ .

Un électron subira en moyenne une interaction élastique à chaque longueur  $\lambda$ , soit le libre parcours moyen d'interaction élastique, qui s'écrit :

$$\lambda = \frac{A}{N_0 \rho \sigma_T} \quad (2.5)$$

Or, sachant que la masse volumique  $\rho$  dépend de la masse molaire  $A$  tel que

$$\rho = A \rho_a \quad (2.6)$$

où  $\rho_a$  est la densité atomique des atomes dans l'échantillon, on peut réécrire l'équation 2.5 en simplifiant sa composante massique :

$$\lambda = \frac{1}{N_0 \rho_a \sigma_T} \quad (2.7)$$

avec  $N_0$  qui est le nombre d'Avogadro. Le paramètre  $\sigma_T$  correspond quant à lui à la section efficace totale de diffusion élastique d'un électron d'énergie donnée sur un atome et se calcule par l'expression suivante :

$$\sigma_T = \int_0^\pi \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{Z, E_0} \sin \theta d\theta \quad (2.8)$$

Il découle des précédentes assertions que les électrons qui diffusent dans la matière n'adoptent pas des trajectoires linéaires monotones, mais plutôt des trajectoires ponctuées d'interactions au gré desquelles les électrons sont déviés à des angles polaires  $\theta$  qui dépendent des paramètres mentionnés précédemment. Les angles azimutaux de diffusion  $\phi$  sont quant à eux équiprobables entre 0 et  $2\pi$  et ne dépendent d'aucun autre paramètre physique que la trajectoire incidente de l'électron.

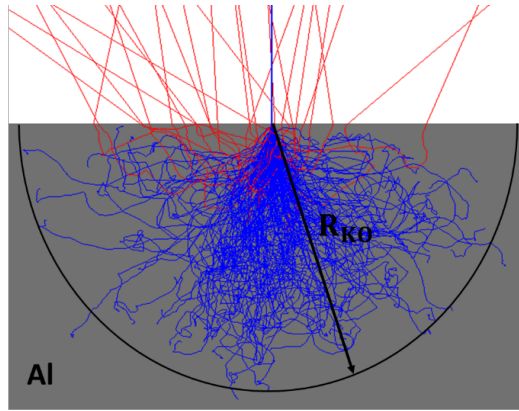


Figure 2.2 Simulation CASINO d'un volume d'interaction des électrons dans un échantillon massif d'aluminium à 15 kV.  $R_{KO}=1.7 \mu\text{m}$

Dans un échantillon massif, les électrons diffusent dans la matière en perdant de l'énergie à chaque interaction inélastique. Les électrons qui perdent toute leur énergie après un nombre donné d'interactions sont absorbés par l'échantillon. Le volume dans lequel ces trajectoires se manifestent est appelé volume d'interaction et un exemple en est présenté à la figure 2.2. Les trajectoires bleues représentent les électrons qui sont diffusés dans le volume et qui terminent leur course absorbés par ce dernier. Les trajectoires rouges représentent des électrons rétrodiffusés. La taille du volume d'interaction est représentée par le paramètre  $R_{KO}$  qui est défini comme le rayon d'une demi-sphère qui contient toutes les trajectoires électroniques à l'intérieur de l'échantillon.

L'expression mathématique empirique du  $R_{KO}$  proposé par Kanaya et Okayama va comme suit :

$$R_{KO} = 0.0276 \frac{E_0^{1.67}}{\rho_a Z^{0.89}} \quad (2.9)$$



Conformément à la théorie de Rutherford, la taille de la zone d'interaction des électrons dans un échantillon massif dépend des mêmes paramètres que la section efficace différentielle de diffusion élastique et du libre parcours moyen de la diffusion élastique.

#### 2.1.1.1.1 *Électrons rétrodiffusés*

Le modèle physique de la diffusion Rutherford prévoit qu'une fraction des électrons primaires sont déviés à un angle supérieur à 90 degrés. Ces électrons, s'ils parviennent à s'échapper de la surface de l'échantillon, sont des électrons rétrodiffusés. Ces électrons peuvent être détectés et comptés par un détecteur positionné au-dessus de la surface de l'échantillon.

L'équation 2.3 implique que la proportion des électrons qui sont rétrodiffusés en un point augmente avec le numéro atomique d'un l'échantillon, ce qui implique un contraste d'imagerie dépendant de la composition chimique en microscopie électronique à balayage. Or l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la surface d'un échantillon peut aussi avoir un impact sur la quantité des électrons rétrodiffusés émis, ce qui implique un certain contraste topologique en imagerie. Arnal, Verdier, & Vincensini (1969) proposent une relation empirique pour le coefficient de rétrodiffusion :

$$\eta = (1 + \cos \alpha)^{-9/\sqrt{Z}} \quad (2.10)$$

où  $\eta$ ,  $\alpha$  et  $Z$  sont respectivement le coefficient de rétrodiffusion, l'angle d'incidence du faisceau primaire par rapport à la normale de la surface et le numéro atomique moyen de la région sondée.

Le coefficient de rétrodiffusion  $\eta$  représente la fraction des électrons primaires qui sont rétrodiffusés, il est donc proportionnel au signal qu'un détecteur d'électrons rétrodiffusés devrait générer, si bien sûr le détecteur est conçu pour détecter également les électrons provenant de toutes les directions. La géométrie annulaire des détecteurs d' $e_r$  centrés sur l'axe optique du microscope permet la détection des électrons rétrodiffusés dans toutes les directions autour du faisceau. L'angle azimutal entre le vecteur normal de la surface sondée et la surface du détecteur n'a donc plus d'impact sur la quantité d'électrons acheminés au détecteur puisque ce dernier encercle le point d'analyse, ceci minimisant donc le contraste topologique des électrons rétrodiffusés au profit du contraste de composition. Une composante topologique du contraste est toutefois toujours présente à cause de la géométrie annulaire du détecteur. La composante chimique demeure dominante pour de grandes différences de composition mais elle peut être confondue avec la composante topologique pour des échantillons à faibles différences de composition ou présentant une forte topologie. Dans tous les cas, le polissage des

échantillons massifs demeure une technique de préparation d'échantillon largement utilisée pour, entre autres choses, minimiser la composante topologique du contraste d'imagerie en microscopie électronique à balayage.

#### 2.1.1.1.2 *Électrons transmis*

Lorsqu'un échantillon n'est pas suffisamment épais pour que tous les électrons primaires soient rétrodiffusés ou absorbés dans le volume, l'échantillon est appelé lame mince et une partie des électrons est transmise à sa sortie. On parle alors d'électrons diffusés par la lame mince et ceux-ci peuvent être catégorisés en deux groupes pour deux types de diffusion : la diffusion cohérente et la diffusion incohérente.

#### 2.1.1.1.3 *Diffusion cohérente*

La dualité onde-corpuscule des électrons (et de toute matière) a été mise en lumière par le physicien Louis De Broglie en 1924 (de Broglie, 1924) et fut démontrée expérimentalement quelques années plus tard par George Paget Thomson (Thomson & Reid, 1927) ainsi que par Clinton Joseph Davisson et Lester Halbert Germer (Davisson & Germer, 1928). La forme ondulatoire d'un électron implique qu'il ait une longueur d'onde  $\lambda_o$ . Celle-ci est par ailleurs dépendante de la masse et de la vitesse de l'électron  $v$  et donc de l'énergie cinétique  $E_0$ . La formulation classique de la longueur d'onde d'un électron s'exprime :

$$\lambda_o = \frac{h}{m^{\frac{3}{2}}\sqrt{2E_0}} \quad (2.11)$$

Lors de l'observation d'une phase cristalline en microscopie électronique en transmission, la diffusion cohérente regroupe donc tous les électrons qui diffractent sur des plans cristallins de la phase, tel que montré par Davisson & Germer (1928). Ceux-ci respectent donc la loi de Bragg pour un plan cristallin donné :

$$n\lambda_o = 2d \sin \theta_B \quad (2.12)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde de l'électron,  $d$  est la distance entre les plans parallèles de diffraction et  $\theta_B$  est l'angle de Bragg, soit l'angle auquel l'électron est diffracté par rapport au plan. Le nombre  $n$  est un entier supérieur à 0 qui représente l'ordre de diffraction. Ce phénomène implique donc les propriétés ondulatoires des électrons et l'ordonnance qui résulte de la différence de phase nulle entre les électrons diffractés par un même plan cristallin permet la récolte d'une information cristallographique de la phase sondée.

#### 2.1.1.1.4 Diffusion incohérente

La diffusion incohérente regroupe tous les électrons qui n'ont pas été diffractés. Ce sont donc tous les électrons qui sont diffusés à travers l'échantillon en ayant entre eux une différence de phase aléatoire. Leurs angles de déviation sont déterminés par la diffusion Rutherford, ils sont donc porteur d'une information chimique.

#### 2.1.1.2 Diffusion inélastique

Outre la diffusion élastique, de nombreuses autres interactions entre les électrons et les atomes sont possibles. On dit alors de ces interactions qu'elles sont de nature inélastique car elles impliquent une perte non-négligeable de l'énergie des électrons primaires et engendrent l'émission de particules, de pseudo-particules et de rayonnements variés comme les rayons X, les électrons secondaires, les plasmons ou les électrons Auger. Cette perte d'énergie due aux interactions inélastiques peut s'exprimer à l'aide de la formule de Bethe (Echlin, Fiori, Goldstein, Joy, & Newbury, 1986) ; soit l'équation du pouvoir d'arrêt ou taux de variation de l'énergie cinétique par rapport à la distance parcourue d'un électron d'énergie  $E_m$  :

$$\frac{dE}{dx} = -2\pi e^2 N_0 \frac{Z\rho}{AE_m} \ln(1.166 \frac{E_m}{J}) \quad (2.13)$$

$Z$ ,  $A$  et  $\rho$  correspondent respectivement au numéro atomique, à la masse atomique et à la masse volumique de l'échantillon.  $N_0$  est le nombre d'Avogadro et  $J$  est un facteur empirique qui dépend de  $Z$ .

L'énergie initiale  $E_0$  conférée aux électrons primaires par leur accélération par une tension  $V_0$  est donc leur énergie maximale. Les électrons perdent des fractions de cette énergie selon l'équation de Bethe tout au long de leurs parcours, subissant des interactions qui dévient leurs trajectoires et provoquent l'émission d'autres particules sur leur passage.

Dans ce mémoire, seuls l'émission des électrons primaires et l'émission des rayons X seront traitées afin de restreindre le déploiement des éléments théoriques à ce qui est pertinent pour cette recherche.

##### 2.1.1.2.1 Électrons secondaires

Les électrons secondaires sont des électrons qui sont éjectés des atomes ionisés par les électrons primaires et rétrodiffusés, ces derniers donnant généralement une faible fraction de leur énergie pour ioniser un atome et donner une énergie de quelques dizaines d'eV à un électron secondaire ainsi émis. Les électrons secondaires sont donc caractérisés par leur faible

énergie cinétique (typiquement  $\leq 50$  eV) et donc par leur faible inertie : leurs trajectoires peuvent facilement être détournées par des potentiels électrostatiques, ce qui implique d'une part que ces électrons ne peuvent parcourir que de très courtes distances à l'intérieur d'un échantillon et d'autre part qu'il est possible de les séparer des électrons plus énergétiques à l'aide d'un potentiel électrostatique d'un centaine de volts appliqué sur un détecteur. De la première implication, on peut déduire que le volume d'émission des électrons secondaires est, en principe, très petit comparativement au volume d'interaction des électrons primaires et au volume d'émission des électrons rétrodiffusés. La résolution de l'imagerie en électrons secondaires est toutefois dégradée par les électrons secondaires générés par des électrons rétrodiffusés éloignés de la région sondée qui génèrent un signal délocalisé indésirable. Les électrons secondaires générés par les électrons primaires sont des électrons secondaires de type 1 ou  $e_{s1}$  et participent principalement au contraste topographique. Les électrons secondaires produits par les  $e_r$  dans l'échantillon sont dits de type 2, ou  $e_{s2}$ , et génèrent une composante chimique du contraste d'imagerie en électrons secondaires car leur nombre est dépendant du coefficient de rétrodiffusion. Les électrons secondaires générés par l'ionisation des atomes des pièces du microscope, en dehors de l'échantillon sont des électrons secondaires de type 3 et contribuent au contraste chimique. L'imagerie en électrons secondaires promet donc un pouvoir de résolution supérieur à l'imagerie en électrons rétrodiffusés si l'on parvient à ne détecter que les électrons secondaires de type 1. Par exemple, pour un échantillon de massif de Cu pur observé à une énergie de 15 kV avec un diamètre de sonde égal à 1 nm (diamètre de la zone d'émission des électrons secondaires de type 1), la zone de génération des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires de types 2 et 3 a un diamètre d'environ 900 nm (Goldstein et al., 2018c). L'équation 2.14 décrit la relation entre le rendement en électrons secondaires et l'angle entre le faisceau et la surface :

$$\Delta_\alpha = \frac{\Delta_0}{\cos \alpha} \quad (2.14a)$$

$$\Delta = \Delta_1 + \Delta_2 = \Delta_\alpha(1 + r\eta) \quad (2.14b)$$

avec  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$  les rendements respectifs des  $e_{s1}$  et  $e_{s2}$ ,  $\Delta_{\alpha=0}$  et  $r$  des paramètres physiques liés à l'ionisation des atomes considérés et  $\eta$ , le coefficient de rétrodiffusion. Cette équation permet de prendre en compte la variation du volume d'émission des électrons secondaires par rapport à l'angle entre le faisceau et la surface. Étant donné la faible énergie des  $e_s$ , ceux qui sont émis à une profondeur de plus de quelques dizaines de nanomètres sont réabsorbés par l'échantillon. Or, si la surface est inclinée, le volume de génération des électrons secondaires

est plus proche de la surface et le volume d'émission est donc plus grand, ainsi en va le signal d'électrons secondaires.

Un détecteur Everhart-Thornley (ET) tel que présenté à la figure 2.3 est typiquement utilisé pour la détection des électrons secondaires. Ce détecteur est placé au-dessus de la surface de l'échantillon et a la forme d'un bâton dont l'un des bouts est orienté vers l'échantillon. Ce bout est muni d'une cage de Faraday sur laquelle un potentiel électrique positif de 200 V est appliqué (Goldstein et al., 2018d). Ce potentiel attire les électrons secondaires qui sont de faible énergie, ceci sans affecter les électrons primaires et rétrodiffusés qui sont de haute énergie, ce qui permet l'acquisition d'un signal majoritairement composé d'électrons secondaires. Les électrons attirés dans la cage sont ensuite accélérés vers un scintillateur par un potentiel de 10 kV. Les électrons collectés au scintillateur sont alors convertis en photons qui sont conduits à travers un guide d'onde optique vers une photocathode. La photocathode convertit le signal optique en électrons et ceux-ci sont multipliés par un photomultiplicateur. Le signal est donc physiquement amplifié avant d'être traité de manière électronique.

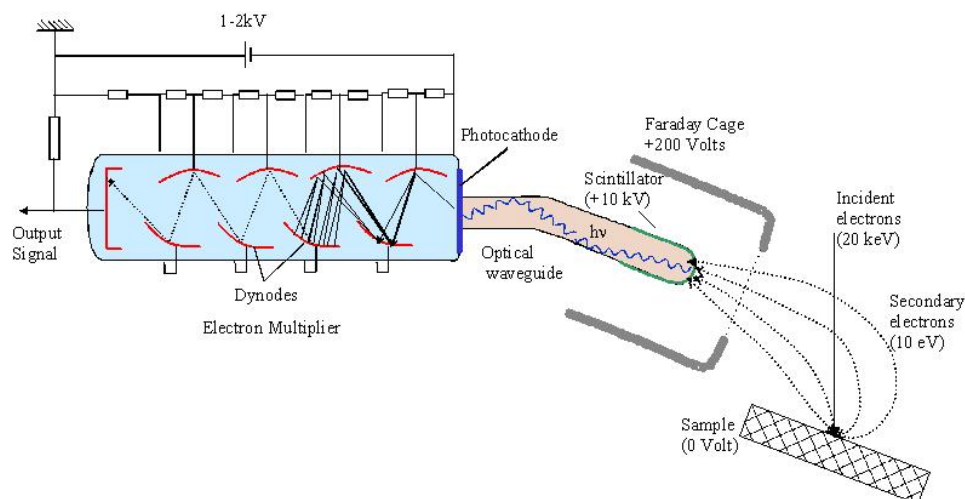


Figure 2.3 Schéma d'un détecteur Everhart-Thornley, 2007. Image du domaine public.

L'équation 2.14 ne prend pas en compte l'orientation du détecteur ET par rapport à l'échantillon. Par exemple, une surface fortement inclinée par rapport au faisceau et orientée vers la direction opposée au détecteur ET émettra des électrons qui auront beaucoup moins de chances de se rendre au détecteur car ceux-ci sont écrantés par l'échantillon qui s'interpose entre le détecteur et le volume d'émission. Le positionnement par rapport à l'échantillon du détecteur ET implique donc que le signal généré sera d'autant plus fort que l'orientation d'une surface sondée est vers le détecteur. De plus, les électrons rétrodiffusés sont fortement directionnels et ont donc plus de chance d'atteindre le détecteur ET si la surface de laquelle ils

sont issus est orientée vers le détecteur. Les électrons rétrodiffusés qui quittent l'échantillon ont aussi plus de chance d'être dirigés vers le détecteur par le potentiel électrostatique à la cage de Faraday s'ils sont émis dans sa direction. Ces phénomènes renforcent la composante topographique du contraste en imagerie en mode électrons secondaires avec un détecteur Everhart-Thornley.

#### 2.1.1.2.2 Rayons X

Un électron primaire ou diffusé peut ioniser un atome d'un échantillon en éjectant l'un des électrons liés de cet atome si l'énergie de l'électron primaire est supérieure à l'énergie d'ionisation de la couche atomique considérée. Après ionisation, l'atome se retrouve avec un électron en moins sur l'une de ses couches électroniques. Il devient alors instable et retourne rapidement à l'équilibre à l'aide d'un processus de relaxation par lequel un électron d'une couche supérieure à la couche ionisée perd une partie de son énergie pour remplacer l'électron éjecté sur la couche libérée. La perte d'énergie de l'électron de relaxation est égale à la différence d'énergie de liaison entre les deux niveaux considérés. Cette énergie est conservée par l'émission d'une onde électromagnétique d'énergie égale à l'énergie perdue par l'électron de relaxation. L'énergie d'un tel photon est donc d'autant plus élevée que la couche ionisée de l'atome se trouve près du noyau de l'atome, les couches profondes étant celles dont les énergies de liaison sont les plus fortes. L'énergie de relaxation pour l'ionisation des couches profondes de la majorité des éléments du tableau périodique est de l'ordre du keV, ce qui correspond à l'ordre de grandeur des énergies des rayons X dans le spectre électromagnétique. Chacun des éléments du tableau périodique est caractérisé par une structure électronique propre dont les rayons X émis par relaxation post-ionisation d'une couche profonde sont caractéristiques. À l'aide d'un détecteur approprié, les rayons X caractéristiques des atomes qui composent un échantillon peuvent donc être détectés, comptés et séparés selon leurs énergies (EDS) ou leur longueur d'onde (WDS), ce qui permet l'identification et la quantification chimique locale d'un échantillon.

Dans le volume d'interaction, des rayons X peuvent être produits par une interaction électron/atome que si l'énergie des électrons est suffisamment élevée pour ioniser les couches électroniques profondes de l'atome. Le volume d'émission des rayons X est donc toujours plus faible que le volume d'interaction des électrons primaires à cause de la perte d'énergie des électrons tout au long de leurs parcours, mais reste toutefois supérieur à la taille de la partie focalisé du faisceau à la surface de l'échantillon à cause de la diffusion des électrons primaires. La figure 2.4 présente les différents volumes d'émissions contenus au sein du volume d'interaction des électrons primaires dans un échantillon massif. La taille du volume de génération des rayons X limite la résolution spatiale des analyses chimiques utilisant les

rayons X. En MET, l'analyse d'échantillons massifs permet l'obtention d'une résolution spatiale considérablement plus élevée puisque la taille du volume d'interaction des électrons est dépendante de l'élargissement du faisceau dans l'épaisseur de la lame mince (Williams & Carter, 2009a).

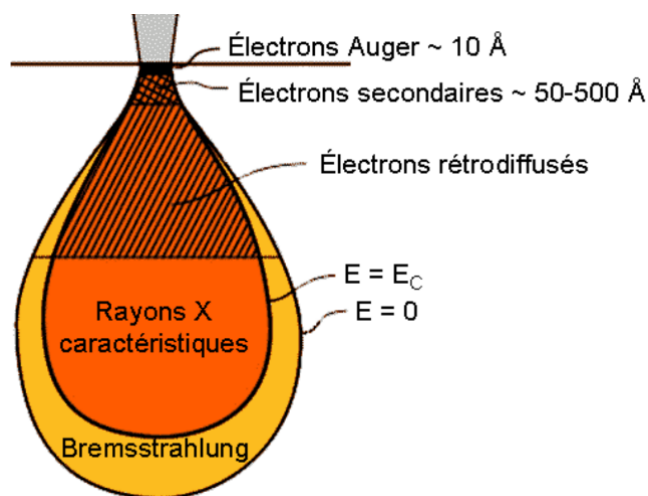


Figure 2.4 Volume d'interaction des électrons comprenant le volume de génération des rayons X caractéristiques, des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et du Bremsstrahlung. Image prise des notes de cours MTR6103A (Plamondon, 2017).

## 2.1.2 Spectrométrie des rayons X

Les rayons X, dont le mécanisme d'émission est détaillé à la section précédente, peuvent être détectés et analysés à partir de deux techniques distinctes : EDS et WDS, dont les descriptions sont fournies dans la présente section.

### 2.1.2.1 Spectrométrie par dispersion des énergies

La spectroscopie par dispersion des énergies en MEB est une technique d'analyse chimique ponctuelle qui consiste en la détection des rayons X à l'aide d'un détecteur SDD (Silicon Drift Detector) (Goldstein et al., 2018b) dont l'architecture rend possible la détermination de l'énergie des rayons X individuels qui s'y déposent. Cette détection se fait de manière simultanée au sens où les énergies de tous les rayons X individuels émis pendant un certain temps lors d'une même acquisition peuvent être déterminées et enregistrées. En effet, lorsqu'un rayon X atteint le détecteur SDD, ses interactions avec la structure électronique du semi-conducteur y génèrent un nombre de paires électron-trou qui dépend de l'énergie du rayon X. Ces paires électron-trou sont comptabilisées sous forme d'un voltage qui est associé à l'énergie du RX par un ensemble d'opérateurs opérationnels connectés au détecteur. Un

seul rayon X ne peut être comptabilisé à la fois et l'incertitude sur la valeur de son énergie est dépendante du temps de traitement des rayons X individuels (plus ce temps est élevé, meilleure est la statistique sur l'énergie du rayon X) et de la variance du nombre de paires électron-trou que des rayons X de même énergie génèrent.

L'acquisition de rayons X émis en un point pendant un temps prédéfini permet donc la construction d'un spectre dont les pics correspondent aux raies d'émission des atomes dont sont issus les rayons X détectés.

Les pics qui composent le spectre sont typiquement caractérisés par un élargissement spectral d'origine instrumentale. Cet élargissement spectral peut compliquer la quantification et même l'identification de certains éléments en causant la convolution des pics et en rendant leur distinction difficile. Cet élargissement est responsable de la perte de résolution spectrale de la technique EDS.

### **2.1.2.2 Spectrométrie par dispersion des longueurs d'onde**

La spectroscopie par dispersion des longueurs d'onde (WDS), contrairement à la technique d'EDS, ne permet pas le comptage simultané des rayons X de toutes les énergies, mais implique l'analyse de raies individuelles avec une grande précision et peu d'artefacts de mesure. L'appareillage d'un WDS comprend un goniomètre au centre duquel est disposé un ensemble de monocristaux qui sont destinés à faire diffracter les rayons X émis par l'échantillon. Ces monocristaux sont montés sur un carrousel qui sert à leur sélection et orientation pour l'analyse. L'ouverture entre l'enceinte du WDS et la chambre d'observation du MEB est située au bout du bras immobile du goniomètre. Le bras mobile contient quant à lui le détecteur de rayons X à son extrémité.

Lors d'une analyse chimique au WDS, un opérateur sélectionne tout d'abord les éléments à analyser. Le logiciel de contrôle du WDS associe alors les longueurs d'onde des rayons X caractéristiques de ces éléments à des distances interplanaires et des angles de diffraction d'après la loi de Bragg. Le carrousel se met ensuite en marche pour orienter le bon cristal au bon angle et le bras mobile se place à l'angle de Bragg par rapport au bras immobile. Les rayons X générés par l'échantillon pénètrent ensuite l'enceinte du WDS, poursuivent leur trajectoire parallèle au bras immobile et atteignent le cristal. Les rayons X peuvent alors être diffusés par le cristal, mais ce ne seront que ceux qui sont diffusés à l'angle de Bragg d'ordre 1 et qui auront la longueur d'onde sélectionnée qui interféreront constructivement entre eux, selon l'équation 2.12. Le détecteur ayant été placé à l'angle de Bragg (typiquement au premier ordre car c'est l'ordre le plus intense), ce dernier peut alors capter les rayons X diffractés.



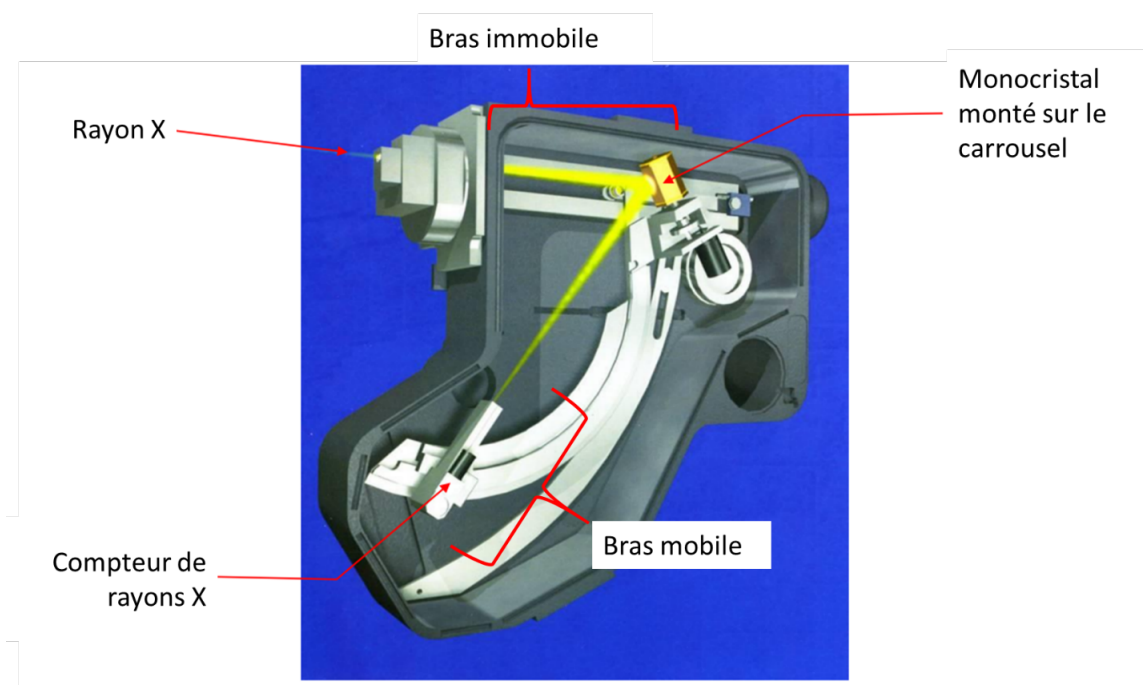


Figure 2.5 Schéma d'un détecteur WDS, 2007. Image du domaine public.

Cette technique de sélection des longueurs d'onde qui peuvent parvenir au détecteur confère au WDS une résolution spectrale au moins 25 fois supérieure à celle du EDS ainsi qu'une limite de détection environ 10 fois supérieure à celle du EDS (Dale E. Newbury, Joy, Echlin, Fiori, & Goldstein, 1986a).

La technique du WDS est toutefois restreinte au MEB car l'appareillage nécessaire est trop volumineux et ne peut pas être intégré dans un MET. Cette technique est aussi très lente car seule une longueur d'onde à la fois ne peut être acheminée au détecteur. Un échantillon contenant 10 éléments différents serait donc 5 fois plus long à quantifier au WDS qu'un échantillon composé de 2 éléments différents. En EDS, le temps serait le même pour obtenir des spectres équivalents des deux échantillons. De plus, lors d'une acquisition au WDS, tous les rayons X d'intérêt n'étant pas nécessairement diffractés par un cristal du carrousel, l'efficacité de détection de la technique est inférieure à 30% alors qu'elle est près de 100% au EDS. Un courant et un temps d'acquisition plus élevés sont donc nécessaires afin d'obtenir un nombre statistiquement significatif de rayons X comptés. L'augmentation de ces deux derniers paramètres peut avoir un effet négatif sur les analyses et les observations d'un échantillon sensible aux variations locales de température ou ayant une faible conductivité électrique.

Tableau 2.1 Comparaison entre EDS et WDS

Caractéristique	EDS	WDS
Efficacité quantique	$\approx 100 \%$ (3 à 15 keV)	$< 30 \%$
Résolution spectrale	125 - 140 eV (à 5.9 keV) (fonction de l'énergie)	$\approx 5$ eV (fonction du cristal et de l'énergie)
Gamme en énergie lors de la détection	Tout le spectre (0 - 10 ou 0 - 20 keV)	Une longueur d'onde (+ bruit de fond de chaque côté)
Compte par seconde maxi- mal	Jusqu'à $> 100000$ (sur tout le spectre)	Jusqu'à $> 50000$ (pour une seule longueur d'onde à la fois)
Temps d'analyse	Rapide (1-2 minutes pour tout le spectre)	Lent (quelques minutes par élément)
Artefacts de détection	Nombreux	Rares
Coût approximatif	$\approx 50000$ \$	$\approx 250\,000$ \$
Limite de détection	0.1 % massique	0.01% massique

### 2.1.3 Microscopie électronique à balayage

En MEB, un système de balayage est intégré au système de lentilles magnétiques dans le but de balayer le faisceau d'électrons focalisé sur la surface d'un échantillon massif. Ce balayage couvre une zone rectangulaire discrétisée en un nombre de points égal au nombre de pixels que contient l'image à acquérir. Le faisceau s'arrête en chaque point pendant un temps de résidence constant et les électrons primaires interagissent avec l'échantillon pour générer des électrons secondaires et rétrodiffusés qui fournissent respectivement des informations topographiques et chimiques. La distance entre un point de balayage et ses points voisins est constante pour tous les points et dépend du grossissement sélectionné. Chaque point de balayage est donc assimilable à un pixel de l'image, dont l'intensité est reliée par un traitement électronique au nombre d'électrons détectés lors de la résidence du faisceau d'électrons primaires à chaque point.

### 2.1.4 Microscopie électronique en transmission

Cette technique de caractérisation microscopique, contrairement au MEB, s'applique uniquement sur des échantillons minces dont l'épaisseur est typiquement en deçà de 200 nm (Plamondon, 2017c). Les électrons y sont accélérés à des énergies allant de 100 à 1000 keV, ce qui leur confère une longueur d'onde de l'ordre du picomètre d'après l'équation de De Broglie relativiste qui s'exprime :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV_0 \left(1 + \frac{eV_0}{2E_e}\right)}} \quad (2.15)$$

avec  $\lambda$ , la longueur d'onde d'un électron accéléré avec une tension  $V$ . Les valeurs  $h$ ,  $m_0$ , et  $e$  correspondent respectivement à la constante de Planck, la masse au repos de l'électron ainsi que sa charge élémentaire.  $E_e = m_0c^2$  correspond à l'énergie au repos d'un électron en J.

L'imagerie en MET est principalement effectuée en contraste cristallographiques. Les électrons ici récoltés sont donc ceux qui diffusent à travers l'échantillon de manière cohérente tel que définit à la section 1.1.1. Ces électrons diffractés forment différents faisceaux qui sont distinguables par les angles qu'ils forment par rapport à l'axe optique (axe du faisceau incident).

Chacun des faisceaux diffractés correspond au plan cristallin qui a permis sa diffraction. Ces faisceaux peuvent être focalisés sur le plan arrière de focalisation de la lentille objective pour former une image qu'on nomme cliché de diffraction. Ce cliché de diffraction représente alors une projection planaire de tous les points du réseau réciproque du cristal qui croisent la surface d'une sphère de rayon  $1/\lambda$  passant par l'origine du réseau réciproque, la sphère d'Ewald, avec  $\lambda$  la longueur d'onde des électrons primaires (Williams & Carter, 2009b). Chaque point peut être associé à un plan cristallin et la distance entre ces points est directement reliée à la géométrie de l'appareil, aux distances interplanaires des plans de diffraction de l'échantillon ainsi qu'aux conditions de Bragg pour chacun d'eux.

À l'aide d'un diaphragme de la lentille objective, on sélectionne individuellement les faisceaux diffractés ou le faisceau transmis afin d'isoler un faisceau en illumination parallèle qui sera détecté par une caméra CCD ou un écran phosphorescent. On obtient alors une image en contraste cristallographique. Si le faisceau isolé est l'un des faisceaux diffractés, les zones claires de l'image correspondront à des régions qui contiennent le plan associé au faisceau diffracté isolé. Les régions sombres correspondent alors soit à des régions de cristallographies différentes des zones claires, ou bien simplement des régions de l'échantillon où l'épaisseur est très faible. Ce mode d'imagerie en MET se nomme imagerie en fond sombre (DF). Le mode d'imagerie complémentaire à l'imagerie en fond sombre est l'imagerie en fond clair (BF). Dans ce mode, le faisceau isolé est le faisceau transmis. Les régions les plus claires sont donc les zones où le faisceau transmis est le plus intense, soit donc là où la diffraction est la plus faible et où l'épaisseur et la densité sont les plus faibles.

### 2.1.5 Microscopie électronique à balayage en transmission

Un électron qui diffuse dans la matière subira en moyenne une interaction élastique à chaque longueur  $\lambda$  parcourue et verra, à chaque interaction, sa trajectoire déviée selon un angle qui respecte une distribution angulaire stochastique telle que définie par l'équation 2.1. Par conséquent, en diffusion incohérente élastique, l'ensemble des trajectoires des électrons à la sortie d'un échantillon mince devra respecter une distribution angulaire qui est caractéristique des phases parcourues par le faisceau diffusé (Morikawa et al., 2006). Cette distribution dépend de la distribution angulaire de diffusion élastique d'une interaction individuelle ainsi que du nombre d'interactions qui ont lieu en moyenne dans l'échantillon, donc du numéro atomique moyen ( $Z$ ), de l'énergie des électrons primaires ( $E_0$ ), de l'épaisseur de la lame mince ( $t$ ) et de la densité des atomes ( $\rho_a$ ). Pour un échantillon mince contenant plusieurs phases différentes et ayant une épaisseur  $t$  donnée qui est observé à l'aide d'un faisceau d'électrons accélérés à une énergie  $E_0$  donnée, les phases chacune caractérisées par un couple ( $Z$ ,  $\rho_a$ ) génèreront de différentes distributions angulaires des électrons transmis à la sortie de la lame mince. Un détecteur d'électrons tel que présenté à la figure 2.6 positionné sous l'échantillon peut alors capturer et compter les électrons diffusés dans une plage d'angles de collection (de 0 à  $\theta_{int}$  pour un détecteur BF et de  $\theta_{int}$  à  $\theta_{ext}$  pour un détecteur ADF ou HAADF) définie par la géométrie et les dimensions du détecteur et la distance entre le détecteur et l'échantillon ( $DD$ ). En balayant le faisceau d'électrons sur un échantillon mince dans une telle configuration, on peut construire une image en contraste chimique.

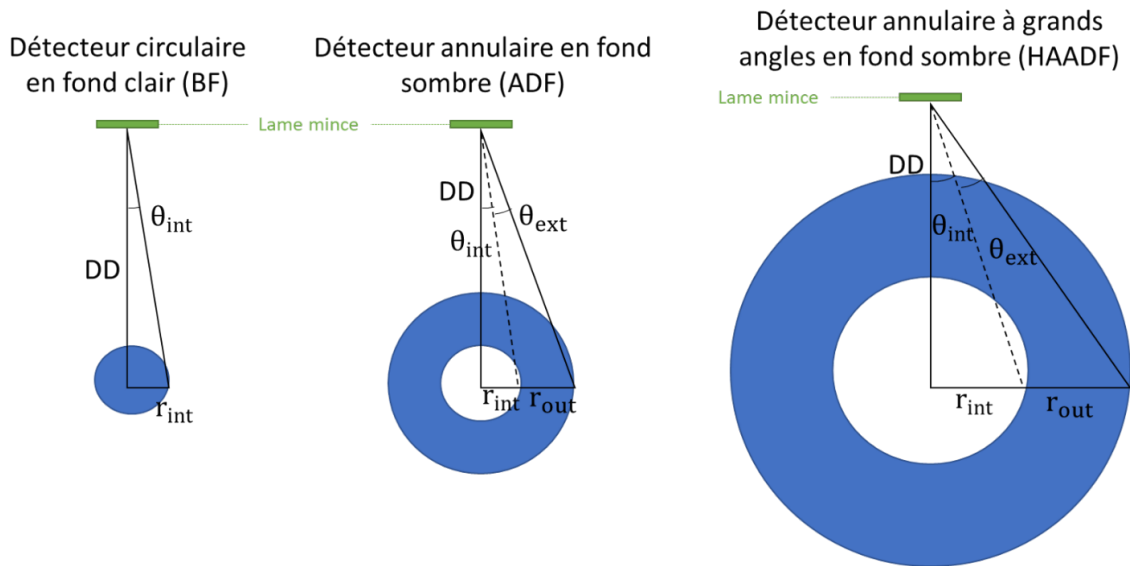


Figure 2.6 Schéma d'un détecteur Everhart-Thornley, 2007. Image du domaine public.

### 2.1.5.1 STEM en MET

La technique de microscopie électronique à balayage en transmission est apparue quelques années après l'invention du premier microscope électronique à transmission par Max Knoll (Knoll & Ruska, 1932) et peu après l'invention du premier microscope électronique à balayage par von Ardenne (1940), qui inventa au passage la technique STEM en testant le MEB sur des échantillons minces. L'appareillage optique des microscopes électroniques allait alors en se sophistiquant tel qu'ils tendaient toujours davantage à atteindre les résolutions promises par l'hypothèse de De Broglie pour des électrons accélérés à des énergies des centaines de keV (de Broglie, 1924). L'une des grandes motivations de ces développements était d'ailleurs l'imagerie atomique. À cet égard, le phénomène de la diffusion incohérente des électrons dans la matière s'est montré fort utile à cause de sa forte sensibilité au numéro atomique tel qu'il fut montré par Albert Crewe avec l'imagerie d'atomes d'uranium placés sur une feuille mince de carbone. Il s'agit des premières images d'atomes et elles furent capturées à l'aide d'un STEM utilisé à une tension d'accélération de 30 kV (équivalent d'un STEM en MEB) (A. V. Crewe, Wall, & Langmore, 1970). L'utilisation de la technique STEM aux énergies d'opération du MEB a toutefois été mise de côté par la suite au profit de la haute énergie du MET, principalement pour la très haute résolution (imagerie atomique) conférée par le faible élargissement d'un faisceau de haute énergie, la possibilité d'imager en contraste cristallographique (en MET) et aussi la possibilité d'utiliser conjointement à ces analyses un spectromètre EELS (Albert V. Crewe, 1974).

De nombreuses études expérimentales, numériques et théoriques sur le contraste chimique STEM en MET ont été menées dans le but d'en comprendre la nature et dans quel contexte peut-on l'obtenir, d'une part, et d'autre part dans le but de valider la prédiction de la théorie de Rutherford selon laquelle le signal devrait être proportionnel au carré du numéro atomique moyen de l'échantillon. Or l'expérience a rapidement montré que le signal de diffraction peut être très intense aux faibles angles (Broers, 1972). Les angles de collection doivent être grands ( $\theta_{int} > 50$  mrad en HAADF en MET) afin d'obtenir un contraste d'origine majoritairement chimique (Howie, 1979; Langlois, Wang, Pearmain, Ricolleau, & Li, 2010; M. M. J. Treacy, Howie, & Wilson, 1978). La prédiction de l'équation de Rutherford, basée uniquement sur la forme corpusculaire des électrons, occulte en effet la variation du signal qui résulte de la diffusion cohérente (diffraction) (Wang & Cowley, 1989). De plus, le nombre d'interactions que subissent les électrons augmente avec l'épaisseur de l'échantillon de telle sorte que le signal d'un détecteur HAADF à l'angle interne  $\theta_{int} > 50$  mrad semble être proportionnel à l'épaisseur de l'échantillon pour une épaisseur allant de 0 à 50 nm (M.M.J. Treacy & Gibson, 1993).

Même à de grands angles de collections, il semble que la proportionnalité à  $Z^2$  du signal HAADF ne soit pas vérifiée mais que ce dernier varie plutôt proportionnellement à  $Z^n$  où  $n$  dépend de  $Z$  (aux faibles angles de collection), de l'angle de collection interne  $\theta_{int}$  ainsi que, légèrement, de la tension d'accélération (Michael M.J. Treacy, 2011). Typiquement, à de très grands angles ( $\theta_{int} > 92mrad$ ) et une tension d'accélération de 100 kV,  $n$  prend des valeurs entre 1.9 et 2 mais descend graduellement avec la diminution de  $\theta_{int}$  en plus de varier avec  $Z$  et bien sûr, l'orientation des cristaux relativement au faisceau. Il a toutefois été démontré que cette composante du contraste peut aussi être minimisée par l'atténuation du signal de diffraction par l'inclinaison contrôlée de l'échantillon (Langlois et al., 2010).

Forts d'analyses expérimentales et numériques sur le contraste chimique en STEM ADF, Yamashita et al. (2018) identifient deux causes principales à le désaccord entre les résultats expérimentaux et la proportionnalité du signal STEM à  $Z^2$ . Ils voient, comme les précédents auteurs, l'effet de la diffusion cohérente lorsque les angles de collection sont faibles qui se manifeste même, par ailleurs, lorsque l'échantillon est un matériau 2D, par le phénomène de la diffraction dynamique des atomes individuels (Cao et al., 2017). Yamashita et al. (2018) remarquent aussi l'effet important de la taille des atomes sur la diffusion élastique des électrons. La taille des atomes ne varie pas linéairement avec  $Z$  et il en va de même pour la section efficace totale de diffusion élastique des électrons, qui ne dépend pas que du potentiel coulombien du noyau comme l'avait supposé Rutherford, mais aussi du nuage électronique et de sa densité (Massey, 1965).

#### 2.1.5.2 STEM en MEB

La performance élevée de la microscopie électronique à balayage en transmission utilisée à faible tension d'accélération ( $V_0 < 30$  kV) pour l'obtention d'un contraste chimique a été révélée par plusieurs travaux (Blank et al., 2014 ; Grillon, 2006 ; Klein, Buhr, & Georg Frase, 2012 ; Morikawa et al., 2006 ; Volkenandt et al., 2010). Le contraste, dans ces conditions, est par ailleurs particulièrement élevé pour les échantillons à faibles numéros atomiques (Klein et al., 2012) et de telles observations se montrent très prometteuses pour des échantillons organiques (Blank et al., 2014), principalement à cause de la minimisation de l'endommagement de l'échantillon grâce à la faible énergie des électrons, par opposition à la technique MET. Il a de plus été remarqué que le recours à de faibles tensions d'accélération en STEM augmente le contraste chimique de la technique. Ceci est tributaire d'une forte sensibilité des électrons de faible énergie à la masse volumique tel qu'il a été remarqué par (Takaoka, 2006) après l'obtention d'un fort contraste entre les organites d'une cellule animale, ces organites ayant entre elles de très faibles différences de  $Z$  mais de plus grandes différences de masse volumique.

La forte sensibilité de cette technique se manifeste de surcroît sur toute une gamme d'épaisseurs, de tensions d'accélération et d'angles de collection et avec plusieurs échantillons différents comme le remarquent Grillon (2006), Morikawa et al. (2006) et Volkenandt et al. (2010) lors d'observations d'échantillons sélectionnés (respectivement : Inconel 718 sur substrat de carbone, dispositif de Si, SiO<sub>2</sub>, Cu et Ta ainsi que différentes épaisseurs de InGaAs). Les contrastes ADF et HAADF y manifestent des inversions avec la variation de la tension d'accélération, des angles de collections du détecteur ainsi que de l'épaisseur de l'échantillon. Ces auteurs s'appuient sur des simulations Monte Carlo adaptées à leurs observations pour interpréter les images expérimentales obtenues. La quantification de l'épaisseur d'un échantillon mince de InGaAs est d'ailleurs expérimentalement effectuée par (Volkenandt et al., 2010) avec l'aide de simulations Monte Carlo. Il y est démontré qu'une quantification chimique de la composition ou qu'une mesure de l'épaisseur d'un échantillon sont possibles advenant que l'une ou l'autre de ces informations soit connue.

Les simulations Monte Carlo sont aussi utilisées pour générer les courbes de distribution des électrons transmis afin d'interpréter le signal HAADF et les inversions de contraste qui surviennent avec la variation des angles de collection (Morikawa et al., 2006).

## 2.2 Simulations Monte Carlo de trajectoires électroniques

Que ce soit en MEB, en MET ou en STEM dans les deux appareils, les simulations de trajectoires électroniques sont très utiles pour l'interprétation physique des phénomènes observés lors de l'imagerie et des analyses chimiques faites avec ces techniques (Grieb et al., 2018; Lobato & Van Dyck, 2015; Martinez, van den Bos, Alania, Nellist, & Van Aert, 2018). Les simulations d'un MEB sont typiquement effectuées avec la méthode Monte Carlo (Morikawa et al., 2006; Van Ngo et al., 2007; Volkenandt et al., 2010). Cette méthode regroupe de nombreux algorithmes qui ont en commun l'utilisation de procédés aléatoires suivant un modèle physique pour l'obtention de résultats avec un grand nombre d'itérations de calculs. Dans le domaine de la microscopie électronique, par exemple, la théorie de la diffusion Rutherford prévoit un comportement probabiliste de l'angle de diffusion électronique, selon l'équation 2.1. Pour connaître, à partir des équations de la section 1.1.1.1, la distribution angulaire des électrons diffusés par une lame mince et ainsi calculer le signal HAADF, il est nécessaire de faire ces calculs pour un grand nombre d'électrons en injectant dans ces équations des nombres aléatoires différents pour chaque électron simulé.

Dépendamment des phénomènes physiques qui entrent en jeu dans les observations à simuler (diffusion élastique, diffusion inélastique, émission et détection de rayons X, diffraction, etc.) et des questionnements qui motivent l'exécution des simulations, différents modèles de simu-

lation peuvent être utilisés. Dans le présent projet, le phénomène d'intérêt est la diffusion élastique des électrons dans des lames minces à des énergies d'électrons primaires qui vont de 0.1 à 30 keV. Bien que la diffusion inélastique doive être prise en compte puisqu'elle engendre la perte d'énergie des électrons primaires et qu'une variation de cette énergie peut avoir un impact sur les angles de diffusion élastique, le calcul complet de chacune des interactions inélastiques entre les électrons et la matière n'est pas nécessaire aux fins de ce projet. La diffusion cohérente est aussi négligée dans l'établissement du modèle établi dans ce mémoire afin de concentrer les efforts sur les phénomènes directeurs du contraste recherché en STEM HAADF dans un MEB : le contraste chimique obtenu de la diffusion incohérente. Ainsi, le modèle de simulation le plus efficace pour le calcul de la diffusion élastique à faible énergie est le modèle de la diffusion individuelle (Murata, Matsukawa, & Shimizu, 1971). Ce modèle est caractérisé par l'approximation suivante : une interaction élastique d'un électron primaire avec un atome de la matière est indépendante des atomes environnants. Dans ce modèle physique, les électrons sont diffusés par des atomes individuels et la section efficace d'interaction élastique d'un atome isolé (diffusion Rutherford) peut donc être utilisée. Les interactions inélastiques, quant à elles, engendrent des angles de diffusion négligeables comparé aux angles de diffusion élastique (Dale E. Newbury et al., 1986b). Leur effet sur les angles de sortie des électrons peut donc être négligé et l'équation 2.13 de la section 1.1.1.2 peut être utilisée pour calculer la perte d'énergie d'un électron due aux interactions inélastiques. Les détails mathématiques de la modélisation physique de la diffusion des électrons dans la matière contenue dans le programme MatSTEM sont présentées à la section 4.1.1.

La méthode et le modèle de simulation maintenant définis, la précision des simulations est tributaire de la justesse des modèles physiques utilisés. Dans notre cas, le point névralgique réside dans la section efficace différentielle d'interaction élastique. Cet aspect de la modélisation physique a fait l'objet de plusieurs modifications au fil du développement de la microscopie électronique, modifications visant à lui faire suivre l'évolution des théories modernes de la physique (relativité, mécanique quantique, etc.) et à ce que les résultats que le modèle génère épousent toujours davantage ceux obtenus par l'expérience. Il a en effet été trouvé que l'équation de Rutherford n'est valide qu'à des énergies allant de 20 à 50 keV (Reimer & Krefting, 1977). Mott & Massey (1965) ont alors développé une théorie des interactions atomiques et généré numériquement et tabulé des sections efficaces d'interactions élastiques qui sont encore aujourd'hui utilisées en simulation pour plusieurs applications en MET. Le désaccord entre les valeurs du coefficient de rétrodiffusion calculées avec la théorie de Mott & Massey (1965) et les valeurs expérimentales lorsque l'énergie des électrons primaires est plus faible que 2 keV est toutefois problématique dans la simulation d'observations au MEB (Gauvin & Drouin, 1993). Les sections efficaces de diffusions élastiques calculées par le programme



ELSEPA développé par Salvat et al. (2005) se montrent quant à elles très bien adaptées aux faibles énergies et aux forts numéros atomiques et ont été utilisées et validées par de nombreux travaux dans des domaines variés (Akkerman, Murat, & Barak, 2009 ; Mir, Hinks, & Donnelly, 2019 ; Ridzel, Astašauskas, & Werner, 2019). Étant donné notre besoin de simulation des trajectoires à de faibles énergies (0.1 à 30 keV), les sections efficaces calculées avec ELSEPA sont utilisées dans le programme MatSTEM.

## CHAPITRE 3 PARAMÈTRES OPÉRATIONNELS

Le détecteur développé par L'Espérance et al. (2016) a été conçu pour collecter en majorité des électrons qui sont diffusés de manière incohérente, ceci en minimisant la collection des électrons diffusés de manière cohérente. Cette séparation des électrons sert à obtenir un contraste en imagerie qui ne dépend que de la composition chimique de l'échantillon. Or, comme il a été discuté précédemment, l'obtention d'un tel contraste n'est pas triviale. La détermination des dimensions d'un détecteur annulaire est alors l'étape fondamentale de l'optimisation de la technique STEM en MEB. Il est en effet primordial de bien comprendre la géométrie d'un STEM car la détection HAADF est en elle-même essentiellement géométrique ; au sens où on ne s'intéresse ici vraiment qu'aux angles par rapport à l'axe optique du microscope qu'ont les trajectoires des électrons à la sortie de la lame mince.

### 3.1 Présentation du problème

Le détecteur HAADF est centré sur l'axe optique du microscope et est placé à une distance  $DD$  de la lame mince tel que le montre le schéma de la coupe transversale d'un système STEM HAADF et BF présenté à la figure 3.1. Les gammes des angles de collections internes et externes du détecteur en fond sombre sont fixées par les relations trigonométriques suivantes :

$$\theta_{int} = \arctan \frac{r}{DD} \quad (3.1a)$$

$$\theta_{ext} = \arctan \frac{R}{DD} \quad (3.1b)$$

où  $\theta_{int}$  et  $\theta_{ext}$  représentent respectivement les demi-angles de collection internes et externes du détecteur HAADF par rapport à l'axe optique.  $DD$  correspond à la distance de détection et  $r$  et  $R$  correspondent respectivement aux rayons interne et externe du détecteur HAADF. Dans ce travail, les dimensions du détecteur annulaire ont été fixées par L'Espérance et al. (2016) tel que  $r = 0.65$  mm et  $R = 4.5$  mm. Dans le développement des équations 3.3, l'effet de la distance de sortie des électrons par rapport à l'axe optique est négligé car cette distance (qui correspond à  $B/2$  sur la figure 3.2) est typiquement plus faible de plusieurs ordres de grandeur que  $DD$ ,  $r$  et  $R$ .

Les électrons du faisceau ayant une énergie cinétique  $E_0$  qui sont convergés vers l'échantillon diffusent alors dans celui-ci, interagissent avec les atomes qui le composent et peuvent être

diffusés à sa sortie selon une distribution angulaire qui dépend des paramètres opérationnels et de la composition de l'échantillon tel que présenté au chapitre 2. Seuls les électrons dont l'angle  $\theta$  respecte l'inégalité  $\theta_{int} \leq \theta \leq \theta_{ext}$  atteindront le détecteur annulaire et pourront être détectés par celui-ci. Ainsi, les paramètres qui ont un impact sur le signal HAADF incohérent sont les suivants : l'énergie d'accélération des électrons ( $E_0$ ), le numéro atomique ( $Z$ ), la masse volumique ( $\rho$ ), l'épaisseur de l'échantillon ( $t$ ) et la distance de détection ( $DD$ ). À ces paramètres peuvent s'ajouter l'angle d'inclinaison de l'échantillon ainsi que l'angle de convergence  $\alpha$  du faisceau d'électrons. La structure cristalline de l'échantillon peut par ailleurs générer de la diffusion cohérente qui peut atteindre le détecteur et former un signal indésirable dans le cas présent.

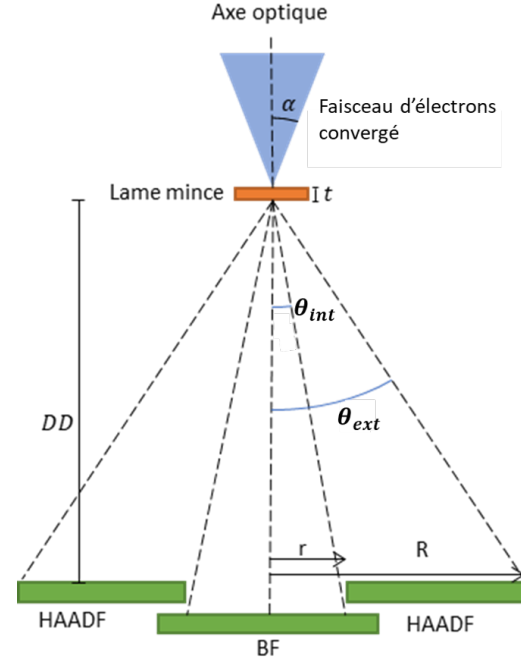


Figure 3.1 Schéma d'un STEM BF et HAADF

La figure 3.2 présente une lame mince constituée d'une matrice d'une composition donnée dans laquelle on trouve des petits et gros précipités de compositions différentes (respectivement vert et orange). Le faisceau est représenté en bleu et la largeur  $b$  correspond à la taille du faisceau au point focal.

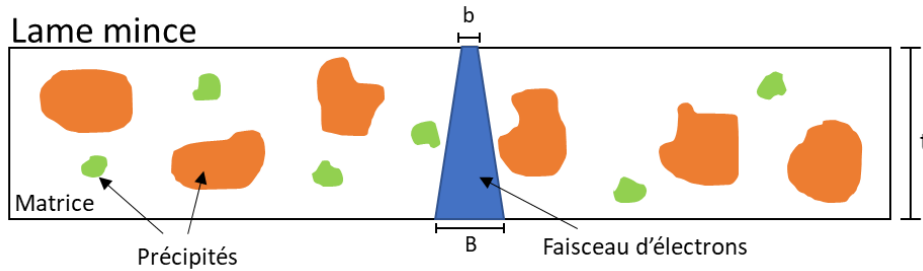


Figure 3.2 Schéma d'un STEM BF et HAADF

La valeur  $B$  correspond à la partie élargie du faisceau dont l'élargissement est dû à la dispersion angulaire issue des interactions élastiques. Conformément aux conclusions du chapitre

2 quant à la dépendance des angles de diffusion par rapport aux paramètres susmentionnés, la résolution en imagerie ainsi que la résolution spatiale des analyses chimiques est détériorée par l'épaisseur, la masse volumique de l'échantillon, son numéro atomique ainsi que par l'inverse de l'énergie des électrons. Cette détérioration de la résolution spatiale se représente par l'élargissement du faisceau à la sortie de la lame mince.

Dépendamment de la composition, de la taille et de la position des précipités dans la matrice, le passage du faisceau à travers ceux-ci génèrera des déviations des électrons qui différeront de celles générées par le passage du faisceau dans la matrice, ce qui changera la proportion des électrons à la sortie de l'échantillon dont les angles de diffusion finaux respectent l'inégalité  $\theta_{int} \leq \theta \leq \theta_{ext}$ , créant donc un contraste entre la matrice et les précipités lors du balayage du faisceau.

Les échantillons analysés en STEM HAADF au MEB dans le cadre de ce projet sont des lames minces métalliques d'épaisseurs allant de 50 nm à 100 nm. Ces lames minces peuvent contenir qu'une seule phase (échantillon monophasé) ou en contenir plusieurs (échantillon multiphasé). Une phase est une partie de l'échantillon où la composition et l'organisation atomique sont fixées et homogènes dans tout son volume. La lame mince présentée à la figure 3.2 est donc un échantillon polyphasé contenant trois phases : la matrice, les précipités oranges et les précipités verts. Un échantillon peut aussi contenir plusieurs grains d'une même phase qui sont délimités par des discontinuités de leurs réseaux cristallins aux joints de grains, on dit alors que l'échantillon est polycristallin.

## 3.2 Présentation des paramètres opérationnels

On appelle paramètre opérationnel tout paramètre qui a un impact sur le signal au détecteur lors d'une observation ordinaire au HAADF en MEB. Ces paramètres ont été séparés en deux catégories : les paramètres opérationnels contrôlables par l'opérateur et les paramètres de l'échantillon. Cette séparation est faite en vue d'une application pratique de la modélisation de la technique vers une utilisation judicieuse des paramètres opérationnels modifiables pour la qualification ou la quantification de l'effet des paramètres de l'échantillon.

### 3.2.1 Les paramètres opérationnels contrôlables

Les paramètres opérationnels contrôlables sont des paramètres associés à l'appareillage du microscope électronique, soit donc les paramètres qui se rapportent au faisceau d'électron ainsi qu'au détecteur et à sa position par rapport à l'échantillon.

### 3.2.1.1 La tension d'accélération

La tension d'accélération  $V_0$ , mesurée en volts, correspond à la tension à laquelle sont accélérés les électrons primaires qui composent le faisceau que l'on balaie sur un échantillon. L'énergie cinétique des électrons primaires est directement liée à la tension d'accélération selon la définition de l'électronvolt :

$$E_0 = eV_0 \quad (3.2)$$

où  $E_0$  s'exprime en eV et  $e$  est la charge élémentaire.

La tension d'accélération a donc un impact direct sur le signal HAADF car l'énergie cinétique des électrons primaires est garante de leur inertie. Plus les électrons sont énergétiques, moins la section efficace différentielle d'interaction élastique est élevée, ainsi en va la section efficace totale, d'après les équations 2.1 et 2.5 de la section 2.1.1.1. Leur libre parcours moyen augmente alors, diminuant le nombre moyen d'interactions que subissent ces électrons, ce qui engendre moins de déviations et des angles de sortie finalement moins élevés. De plus, le facteur  $Z^{\frac{2}{3}}/E_0$  de l'équation 2.4 représente la décroissance de la probabilité de déviation à grands angles d'un électron au voisinage d'un atome par rapport à l'énergie  $E_0$ , décroissance qui est par ailleurs plus importante que la croissance engendrée par  $Z$  à des valeurs égales à cause de l'exposant  $2/3$ .

La distribution angulaire des trajectoires électroniques à la sortie d'une lame mince devrait donc se déplacer vers les faibles angles à mesure que  $V_0$  augmente et se déplacer vers les grands angles à mesure que  $V_0$  diminue. On devrait aussi remarquer une augmentation de la proportion des électrons transmis avec l'augmentation de leur énergie cinétique car d'une part, une plus grande énergie cinétique engendre moins d'interactions (et donc moins de perte d'énergie) et d'autre part, une plus grande énergie cinétique implique qu'il y a plus d'énergie à faire perdre à l'électron pour qu'ils sont absorbés dans le volume de l'échantillon. Inversement, une plus faible énergie cinétique implique plus de chances d'interactions et moins d'énergie à perdre avant l'absorption, donc moins d'électrons transmis. Cette dernière implication suggère l'existence d'un seuil minimal d'énergie cinétique en dessous duquel l'approximation des interactions majoritairement élastiques n'est plus valide.

### 3.2.1.2 Les angles de collection et la distance de détection

Géométriquement, les angles de collection représentent les angles de sortie des électrons qui peuvent être récoltés par un détecteur annulaire à une distance de détection donnée.

Mathématiquement, ces angles représentent les bornes d'un intervalle d'intégration de la distribution angulaire des trajectoires électroniques à la sortie de la lame mince tel que :

$$S_{HAADF} = \int_{\theta_{int}}^{\theta_{ext}} \phi(x_1, x_2, \dots, x_n) d\theta \quad (3.3a)$$

$$S_{HAADF} = \int_{\arctan \frac{r}{DD}}^{\arctan \frac{R}{DD}} \phi(x_1, x_2, \dots, x_n) d\theta \quad (3.3b)$$

où  $S_{HAADF}$  est le nombre des électrons qui atteignent le détecteur,  $\phi$  est la distribution angulaire des trajectoires électroniques à la sortie d'une lame mince et  $x_1, x_2, \dots, x_n$  sont des paramètres opérationnels fixés pour une distribution donnée et sont indépendants de  $DD$  et des angles de collection.

La figure 3.3 représente une distribution angulaire fictive des trajectoires électroniques  $\phi$  (Morikawa et al., 2006). L'intégrale 3.3 correspond donc à l'aire sous la courbe entre les valeurs  $\theta_{int}$  et  $\theta_{ext}$ .

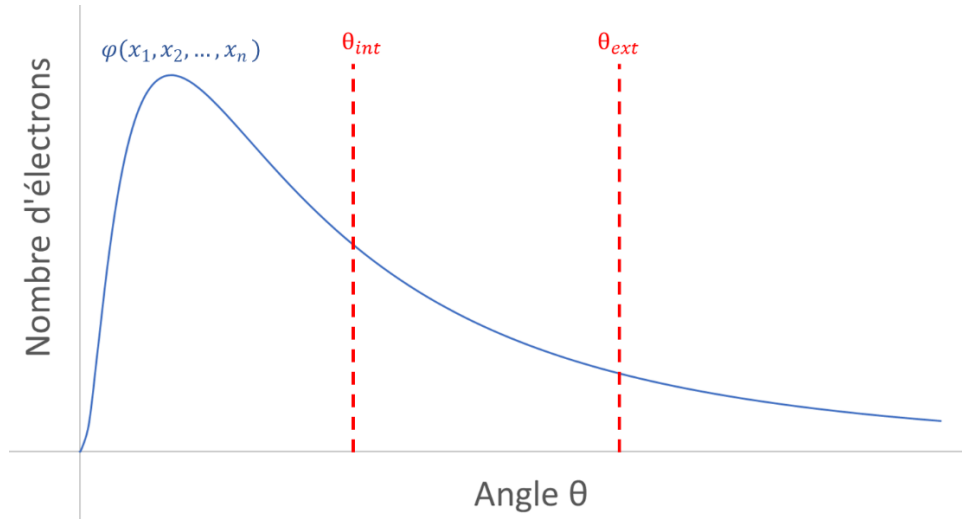


Figure 3.3 Représentation attendue de la distribution angulaire des trajectoires électroniques à la sortie d'une lame mince

Les équations 3.3 expriment la dépendance des angles de collection internes et externes à la distance de détection  $DD$ . Celle-ci évolue selon la tangente des rapports  $r/DD$  et  $R/DD$ , ce qui implique une diminution des angles de détection avec  $DD$ . Or, l'impact de la variation de  $DD$  sur le signal HAADF dépend fortement de la forme de la distribution  $\phi$  et surtout de la position du maximum de la distribution. Dans le cas de la figure 3.3, l'augmentation

de  $DD$  aura pour effet de diminuer le signal HAADF alors que l'effet serait inverse si le maximum de la distribution était situé aux grands angles. La prise en compte de la forme des distributions angulaires des trajectoires électroniques est donc primordiale pour l'optimisation de la distance de détection.

### 3.2.1.3 L'angle de convergence du faisceau

L'angle de convergence du faisceau d'électrons, parfois appelé angle de divergence (Gavrilenko, Novikov, Rakov, & Todua, 2008 ; Novikov, Rakov, & Stekolin, 1996), est un paramètre déterminant de l'optique électronique du système. Il sert entre autres aux calculs de l'effet des aberrations de sphéricité et de chromatisme sur la taille de la sonde mais intervient aussi dans la détermination de la profondeur de champ du microscope dans des conditions donnée (Plamondon, 2017b). La technique STEM amène une nouvelle utilité de ce paramètre quant à son effet sur les angles d'incidence des électrons primaires par rapport à la surface de l'échantillon. Un faisceau d'électrons focalisé sur une surface peut être assimilable à un cône de révolution autour de l'axe optique du microscope tel que montré à la figure 3.4.

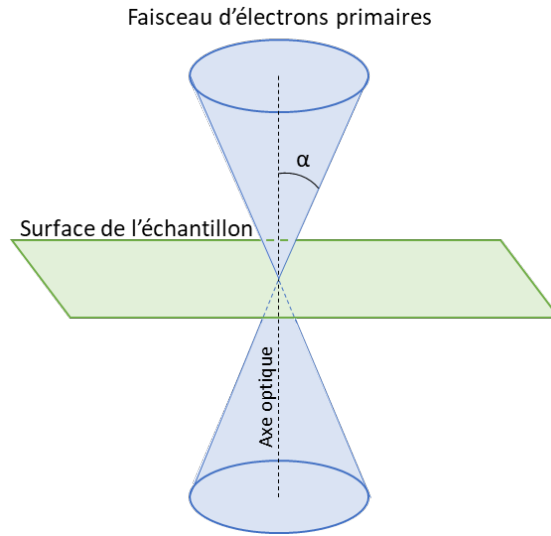


Figure 3.4 Faisceau d'électrons convergé sur une surface

L'angle d'ouverture  $\alpha$  du cône correspond à l'angle de convergence du faisceau. Les extrémités latérales du cône représentent donc les trajectoires des électrons primaires ayant un angle d'incidence  $\theta_0 = \alpha$  par rapport à l'axe optique du microscope. Le reste du cône comprend les électrons dont l'angle d'incidence  $\theta_0$  est compris entre 0 et  $\alpha$ . Or, la diffusion Rutherford prévoit que l'angle de déviation associé à une interaction soit calculé par rapport à la trajectoire initiale. Tous les électrons n'ayant pas des trajectoires initiales parallèles entre elles, les

angles de déviation des premières interactions de tous les électrons ne sont donc pas calculés par rapport au même axe.

Par exemple, deux électrons n'ayant pas le même angle d'incidence mais qui sont déviés au même angle  $\theta_1$  par rapport à leurs trajectoires initiales respectives ne seront pas parallèles après cette première interaction. En effet, pour une première interaction, l'angle polaire de la trajectoire finale par rapport à l'axe optique du microscope est égal à  $\theta_0 + \theta_1$ . Ceci implique que plus l'angle de convergence du faisceau est grand par rapport aux angles de déviation, plus les déviations des premières interactions se feront à des angles élevés par rapport à l'axe optique du microscope, cet effet se transférant aux interactions suivantes. L'augmentation de l'angle de convergence du faisceau d'électron devrait donc avoir l'effet d'augmenter l'angle moyen des trajectoires électroniques à la sortie de la lame mince. Or, l'angle de convergence du faisceau d'électrons étant typiquement de l'ordre de 1 mrad (Gavrilenko et al., 2008 ; Novikov et al., 1996), cet angle est très faible dans la plupart des cas et pourrait donc être négligeable par rapport aux angles de déviation des électrons par les atomes. Par ailleurs, l'angle initial, si très faible par rapport aux angles de déviations dues aux interactions, peut voir son effet absorbé par la multitude des interactions que subissent les électrons de l'entrée à la sortie de la lame mince.

### 3.2.2 Les paramètres de l'échantillon

Les paramètres propres à l'échantillon sont des paramètres que l'on veut déterminer à l'aide de la technique d'observation. La composition, la masse volumique, la position et la taille des précipités ainsi que les structures cristallines des différentes phases qui composent un échantillon sont des paramètres qui définissent la microstructure d'un échantillon. C'est essentiellement la caractérisation de cette microstructure qui en motive l'observation, les paramètres susmentionnés étant liés entre eux. L'épaisseur de la lame mince est le seul paramètre de l'échantillon qui puisse être modifié. Ce paramètre dépend de la technique utilisée pour la préparation de la lame mince.

#### 3.2.2.1 La composition chimique

La composition chimique d'une phase d'un échantillon représente la proportion relative des différents atomes qui la composent. La composition est donc directement reliée aux numéros atomiques des éléments qui sont présents dans la phase. Pour une phase composée de plusieurs éléments différents, la moyenne pondérée par la concentration atomique des éléments est utilisée pour représenter l'effet des numéros atomiques sur la diffusion des électrons :



$$Z_m = \sum_{i=1}^n C_i Z_i \quad (3.4)$$

où  $n$  est le nombre d'éléments différents qui composent l'échantillon et  $C_i$  est la concentration atomique d'un élément  $i$ . L'équation 2.3 de la section 2.1.1.1 prévoit que l'angle de déviation d'un électron diffusé sera d'autant plus grand que le numéro atomique est élevé, pour une interaction individuelle. D'un échantillon à l'autre, la distribution angulaire des trajectoires électroniques à la sortie d'une lame mince devrait donc se déplacer vers les grands angles avec l'augmentation du numéro atomique moyen. Cependant, le déplacement vers les grands angles de la distribution angulaire à la sortie de la lame mince ne peut être facilement modélisé par une relation proportionnelle avec le numéro atomique moyen puisque les angles de sortie des électrons dépendent du nombre d'interactions qu'ils subissent avec tous les éléments qui composent l'échantillon, selon la proportion atomique de ces derniers ainsi que de leur masse volumique.

La section efficace totale définie au chapitre 2 par l'équation 2.5 peut être assimilée à une mesure de la probabilité qu'une interaction ait lieu avec un atome donné si elle est comparée à la somme des sections efficaces totales de chaque élément qui compose l'échantillon tel que :

$$P[\text{interaction avec un atome d'élément } j] = \frac{\sigma_{T,j}}{\sum_i^n \sigma_{T,i}} \quad (3.5)$$

L'effet de l'augmentation de la concentration d'un élément plus lourd parmi les atomes d'éléments plus légers devrait donc se manifester statistiquement à la sortie de la lame mince comme une augmentation générale des angles de diffusion et non comme un pic distinct à un angle donné. Soit-elle moins intuitive que d'autres phénomènes physiques menant à la quantification chimique, cette manifestation de la composition chimique dans la diffusion électronique n'en est pas moins caractéristique de l'échantillon et des paramètres opérationnels utilisés lors de l'acquisition du signal en STEM.

### 3.2.2.2 La masse volumique

La masse volumique, parfois appelée densité, correspond à la masse d'un échantillon par rapport à son volume et s'exprime en  $\text{g/cm}^3$ . Cette valeur est reliée à la structure cristalline d'un échantillon, soit à sa compacité, ainsi qu'à la masse des atomes qui le composent. La masse volumique est donc directement liée au numéro atomique moyen, sans toutefois que cette relation soit linéaire à cause de la variation importante des distances interatomiques et de l'organisation des atomes d'un arrangement cristallin à l'autre.

Un graphique où les densités des éléments du tableau périodique allant du lithium à l'uranium ont été tracé par rapport à  $Z$  pour des structures typiques de ces éléments à l'état pur est présenté à l'annexe A. On y voit que la masse volumique évolue périodiquement avec  $Z$ , les maximums de chaque période tendant par ailleurs à augmenter avec le numéro atomique. Ceci suggère une dépendance non-linéaire de la distribution angulaire des trajectoires électroniques au numéro atomique à cause de l'effet de la densité des atomes dans le volume, étant donné que le libre parcours moyen est inversement proportionnel à la masse volumique de l'échantillon d'après l'équation 2.5.

### 3.2.2.3 L'épaisseur

L'épaisseur de l'échantillon détermine le nombre d'interactions que subissent les électrons sur leur parcours. On peut modéliser en première approximation le nombre d'interactions élastiques  $k$  que subit un électron dans un parcours de longueur  $\Delta x$  dans une lame mince donnée par la loi de Poisson tel que :

$$p(k) = \frac{\left(\frac{\Delta x}{\lambda}\right)^k e^{-\frac{\Delta x}{\lambda}}}{k!} \quad (3.6)$$

$p(k)$  est la probabilité qu'un électron subisse  $k$  interactions sur une distance parcourue  $\Delta x$ .  $\lambda$  correspond au libre parcours moyen de cet électron dans cet échantillon et  $\frac{\Delta x}{\lambda}$  correspond donc au nombre moyen d'interactions subies par l'électron sur une distance  $\Delta x$ . Ce modèle n'est toutefois pas approprié à la diffusion des électrons dans la matière car il ne tient pas compte de la déviation des électrons à chaque interaction, déviation qui engendre à chaque fois une modification de la distance parcourue. On peut tout de même en ressortir la tendance générale de l'augmentation du nombre d'interactions moyen avec l'augmentation de la distance minimale à parcourir, soit l'augmentation de  $t$ .

Un plus grand nombre d'interactions implique par ailleurs une plus grande dispersion, les angles de déviations s'additionnant et se soustrayant entre eux d'une interaction à l'autre : c'est l'élargissement du faisceau. Ainsi, l'épaisseur d'une lame mince doit avoir un effet direct sur l'angle final des électrons à la sortie de la lame mince, ceci faisant déplacer la distribution angulaire des trajectoires électroniques vers les plus grands angles.

### 3.2.2.4 La position et la taille des précipités

L'observation de précipités en contraste chimique dans une matrice métallique est l'utilisation principale projetée du détecteur HAADF développé dans le présent travail. Le positionnement tridimensionnel des précipités dans le volume d'un échantillon implique que des considéra-

tions particulières doivent être prises lors de l'interprétation du contraste obtenu en imagerie de précipité de taille plus faible que l'épaisseur de l'échantillon. Étant donné que le volume d'interaction des électrons en imagerie STEM passe d'un bout à l'autre de l'échantillon, l'information chimique transportée par les électrons provient de l'ensemble des phases présentes dans ce volume. Un petit précipité situé dans une matrice devrait donc présenter un contraste moins élevé par rapport à la matrice qu'un précipité plus gros, car la proportion du volume du gros précipité dans le volume d'interaction est plus grande.

La position des précipités dans l'épaisseur de l'échantillon doit aussi être considérée car l'élargissement du faisceau implique que le volume d'interaction augmente avec la profondeur. Le recouvrement du volume d'un précipité par le volume d'interaction ne sera donc pas le même pour un même précipité à des positions à l'entrée et à la sortie de la lame mince. L'élargissement du faisceau engendre par ailleurs une perte de résolution spatiale ainsi qu'une perte de résolution en imagerie pour l'observation de précipités positionnés profondément dans la matrice. Ce phénomène peut toutefois être utilisé pour déterminer qualitativement la position relative des précipités entre eux.

Les artefacts de mesure liés à la taille et à la profondeur des précipités dans un échantillon peuvent être évités avec la préparation de lames minces d'épaisseurs comparables à la taille des précipités recherchés. Les techniques de préparation de lame mince ont d'ailleurs fait l'objet d'un progrès considérable dans les dernières années au point où il est désormais possible de préparer des lames minces d'épaisseurs variant entre 20 et 40 nanomètres (Schaffer & Ramasse, 2012) tout en conservant l'intégrité du volume de l'échantillon. Des épaisseurs d'échantillon aussi faibles sont souhaitables en imagerie HAADF pour l'optimisation de l'observation de précipités de taille nanométrique à haute résolution.

### 3.2.2.5 La structure cristalline

La structure cristalline d'un échantillon correspond à l'arrangement des atomes dans un cristal et est à l'origine de la diffusion cohérente des électrons au travers d'une lame mince (diffraction). En imagerie HAADF, la diffusion cohérente génère un signal indésirable qui se mêle au signal issu de diffusion incohérente, cette dernière étant à l'origine de l'information chimique. L'objectif de la collection aux grands angles du signal STEM est de minimiser la détection des électrons cohérents, qui sont principalement générés par la diffraction des électrons par les plans cristallins. Les dimensions du détecteur HAADF doivent donc être déterminées à partir des conditions où l'angle de diffraction est maximal, soit donc lorsque le faisceau est orienté à l'angle de Bragg par rapport à l'un des plans de diffraction ayant les plus faibles distances interplanaires. Ces plans correspondent aux familles  $\{111\}$ ,  $\{200\}$ ,  $\{220\}$ ,

$\{311\}$ ,  $\{222\}$  des principaux métaux de structure cubique faces centrées (par exemple Al, Ni, Cu, Au) ainsi qu'aux plans  $\{110\}$ ,  $\{200\}$ ,  $\{220\}$ ,  $\{211\}$ ,  $\{310\}$  des métaux de structure cubique centré (par exemple Fe, Cr, Mo, Mo, W) tel que présenté par L'Espérance et al. (2016).

En condition 2f1g, soit lorsque le faisceau est orienté à l'angle de Bragg  $\theta_B$  par rapport à un plan cristallin, les faisceaux diffractés par ce plan sont orientés à des angles  $2\theta_{B,n}$  par rapport à l'axe optique du microscope.  $\theta_{B,n}$  correspond à l'angle de Bragg au nième ordre. Afin d'éviter la collection d'un signal de diffraction, l'angle interne de collection du détecteur doit être supérieur à  $2\theta_{B,n}$  pour un ordre  $n$  donné. L'ordre de diffraction à partir duquel l'intensité diffracté est négligeable varie d'un plan cristallographique à l'autre et d'un échantillon à l'autre. Le graphique présenté à la figure suivante contient les courbes du double de l'angle de Bragg tracé en fonction de la distance interplanare, selon l'équation 2.12 de la section 2.1.1 pour les 6 premiers ordres de diffraction.

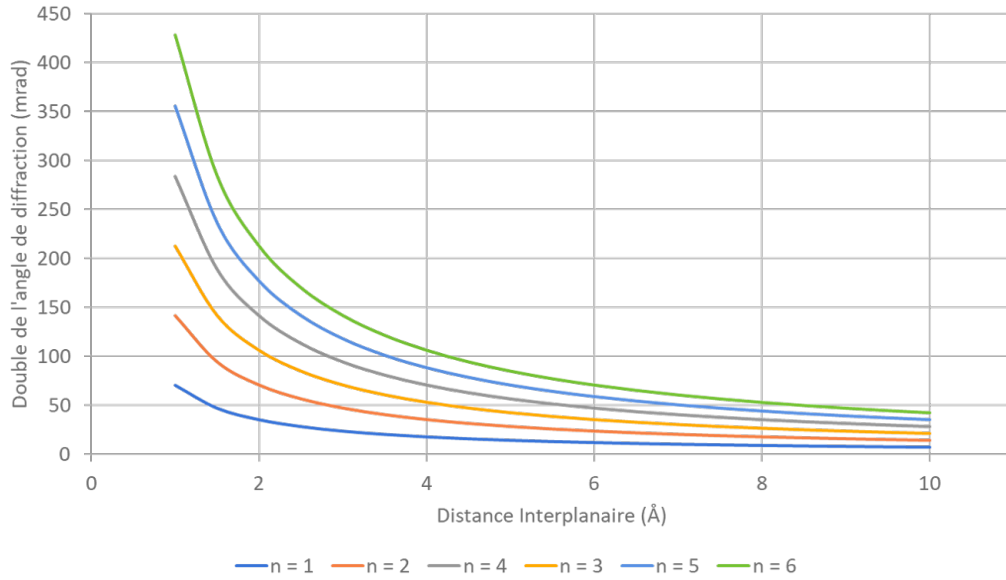


Figure 3.5 Double de l'angle de diffraction en fonction de la distance interplanare d'un plan cristallin à une tension d'accélération de 30 kV

Les résultats de ces calculs forment une charte à respecter pour la détermination des angles de collection optimaux pour un échantillon ayant une structure donnée. Par exemple, l'angle de collection interne du détecteur annulaire doit être supérieur à 430 mrad si l'on veut minimiser le signal de diffraction au 6e ordre des plans  $\{400\}$  du Cu ou des plans  $\{222\}$  du Ni dont la distance interplanare est de 1 Å.

La figure 3.6 présente l'évolution des angles de collections du détecteur A63 en fonction

de la distance de détection. Les droites des angles des 6 premiers  $2\theta_B$  pour une distance interplanaire de 1 Å sont aussi tracé à des fins de comparaison (droites horizontales). On voit que les signaux diffractés des 6 premiers ordres n'atteignent pas le détecteur pour des distances DD en dessous de 1.25 mm.

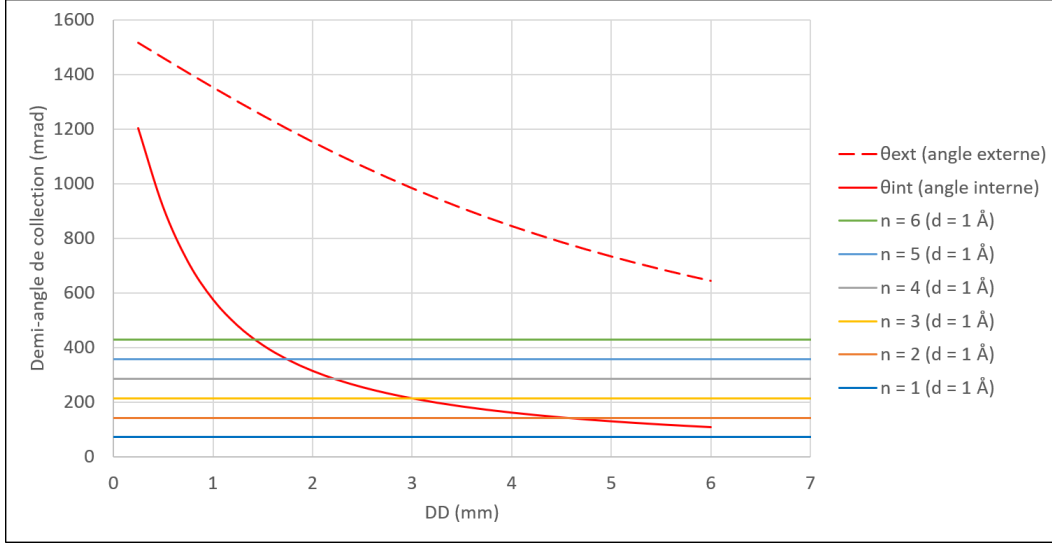


Figure 3.6 Demi-angles de collection en fonction de la distance de détection pour le détecteur A63 de Gatan

Malgré l'optimisation des dimensions du détecteur, L'Espérance et al. (2016) ont obtenu des images présentant un contraste de diffraction résiduel à un angle de collection interne de 576 mrad. L'hypothèse selon laquelle le contraste de diffraction ne peut pas être complètement éliminé seulement à partir de grands angles de collection a été émise à la lumière de ces résultats. L'inclinaison de l'échantillon se montre cependant prometteuse pour la minimisation du signal de diffraction car une telle manœuvre changerait l'angle entre le faisceau et les plans de diffraction pour ainsi ne plus remplir la condition de diffraction.

## CHAPITRE 4 SIMULATIONS CASINO

Les études présentées dans ce chapitre ont été faite à partir de simulations exécutées à l'aide du logiciel CASINO qui a été développé par Hovington, Drouin & Gauvin (2006). Chaque simulation a été exécutée à partir d'un ensemble de paramètres qui sont spécifiques à chaque étude. Les sections efficaces d'interactions élastiques de ELSEPA (Salvat et al., 2005) ont été utilisées pour le calcul des trajectoires pour toutes les simulations.

### 4.1 Étude de l'effet des paramètres opérationnels sélectionnés

Les logiciels de simulation de trajectoires électroniques disponibles à l'usage n'étant pas adaptés à l'exécution de simulations en traitement en lots pour les fins spécifiques de nos travaux, il a été nécessaire de faire une sélection de la composition des lames minces simulées ainsi que des paramètres opérationnels variés afin de restreindre la variété des combinaisons de ces paramètres et de limiter le temps humain d'opération du logiciel de simulation. Trois paramètres ont été sélectionnés à partir des prédictions de la théorie sur l'importance de leur effet sur le signal HAADF : l'épaisseur de la lame mince, la tension d'accélération et la distance de détection.

Ces études consistent en la simulation d'un faisceau d'électrons parallèle (angle de convergence nul), accélérés à une énergie  $E_0$  donnée et incidents à l'entrée d'une lame mince de composition  $Z$  et d'épaisseur  $t$  données positionnée à une distance  $DD$  par rapport au détecteur HAADF. Les paramètres physiques et géométriques des interactions individuelles que les électrons subissent avec les atomes dans l'épaisseur de la lame mince sont alors calculés à l'aide du modèle d'interactions élastiques ELSEPA. Les électrons à la sortie de la lame mince sont finalement classifiés en fonction de l'orientation de leurs trajectoires finales par rapport au détecteur

HAADF selon trois catégories : **Trou du détecteur**, **Détecteur HAADF** et **Extérieur**. Les deux premières catégories représentent respectivement les signaux en fond clair et en

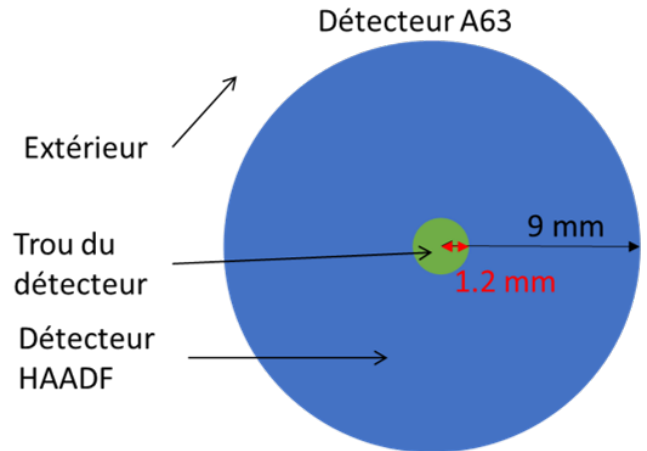


Figure 4.1 Détecteur A63 de Gatan

fond sombre. La troisième catégorie regroupe tous les électrons qui n'atteignent ni le trou du détecteur, ni le détecteur. Ce sont donc les électrons qui sont absorbés, rétrodiffusés ainsi que ceux qui sont déviés à un angle plus élevé que l'angle de collection externe du détecteur HAADF.

Une catégorie pour les électrons rétrodiffusés a cependant été ajoutée dans l'étude associée à la tension d'accélération car l'évolution de la rétrodiffusion s'est montrée pertinente pour l'explication des proportions des électrons dans les autres catégories. Pour une combinaison de paramètres donnée, les proportions des électrons par rapport à la quantité d'électrons dans le faisceau incident sont calculées pour une gamme d'éléments et sont tracées en fonction de  $Z$ . L'évolution du signal HAADF, BF et extérieur peut alors être observée et comparée d'une combinaison de paramètres à l'autre.

Lors de l'étude associée à chaque paramètre, le paramètre faisant l'objet de l'étude a été varié alors que les autres sont demeurés constants à des valeurs standardisées basées sur les résultats de L'Espérance et al. (2016). Une simulation ayant des paramètres désignés ici comme standards est donc une simulation d'une lame mince de 100 nm d'épaisseur à une tension d'accélération de 30 kV et à une distance de détection de 2.5 mm. Le tableau suivant présente les paramètres variés et non-variés lors de chaque étude ainsi que les éléments qui ont composé les lames minces de composition pure simulées.

Tableau 4.1 Paramètres des simulations de la section 4.1

	Étude de l'épaisseur	Étude de la tension d'accélération	Étude de la distance de détection
Épaisseur ( $t$ ) [nm]	[50, 100, 150, 200]	100	100
$E_0$ [keV]	30	[10, 20, 30]	30
$DD$ [mm]	2.5	2.5	0.25 à 6.25
Éléments étudiés	Al, Fe, Cu, Ag, Au	C, O, Mg, Al, Si, Cr, Mn, Fe, Cu, Ag, Sn, Pt, Au	Mg, Al, Si, Fe, Cu, Ag, Pt, Au

Le nombre d'électrons primaires du faisceau incident a été de 10000 pour toutes les simulations exécutées lors de cette étude. Ce nombre permet un temps de calcul raisonnable allant de 1 à 20 secondes par simulation, dépendamment de l'épaisseur et de la composition de l'échantillon ainsi que de la tension d'accélération. La validité par rapport à l'erreur numérique de ce nombre d'électrons sera démontrée à la section 4.3.

Les signaux HAADF sont comparés entre eux sur la base du contraste défini par l'équation

suivante

$$Contraste(\%) = \frac{Signal_{max} - Signal_{min}}{Signal_{max}} * 100\% \quad (4.1)$$

Pour un détecteur SDD d'électrons tel qu'un détecteur HAADF, le seuil minimal de contraste observable est typiquement de 5% (Echlin et al., 1986) .

#### 4.1.1 Effet de l'épaisseur de la lame mince

L'épaisseur a été variée de 50 à 200 nm lors des simulations destinées à servir cette étude. Les figures 4.2, 4.3, 4.4 et 4.5 présentent les courbes de la proportion des électrons qui se classent dans les trois catégories définies à la figure 4.2, en fonction du numéro atomique de la lame mince simulée. Pour chacun de ces graphiques, l'axe des ordonnées correspond au pourcentage du nombre total des électrons simulés.

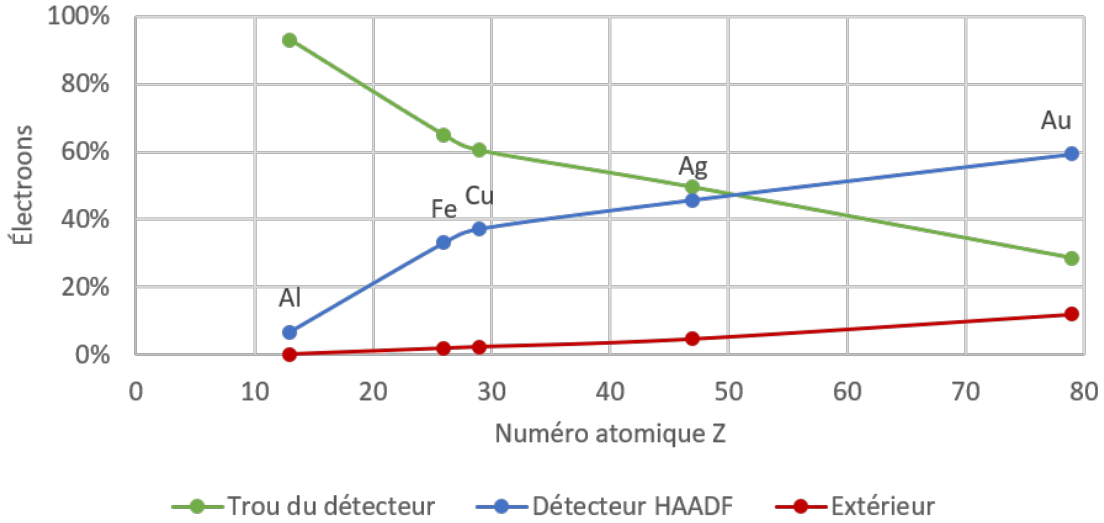


Figure 4.2 Proportion des électrons du faisceau :  $t = 50$  nm  $E_0=30$  kV |  $DD = 2.5$  mm

La figure 4.2 présente des variations du signal HAADF avec  $Z$  qui ne sauraient être interprétées comme linéaires puisque les données affichées sont trop peu nombreuses. De plus, les taux de variation du signal sont différents pour les éléments entre l'Al et le Cu et le Fe et l'Au. Le signal au détecteur est faible pour les faibles numéros atomiques, présentant 7% pour l'Al alors qu'il croît jusqu'à 59% pour l'Au. Ceci suggère un faible potentiel d'utilisation de cette technique à faible épaisseur, tension élevée (30 kV) pour de faibles numéros atomiques d'échantillons.

Le taux de variation négatif de la courbe de la proportion des électrons au trou du détecteur et le taux de variation positif de la proportion des électrons à l'extérieur indique qu'à une



faible épaisseur de la lame mince, la majorité des électrons passent par le trou du détecteur et que la croissance de  $Z$  fait croître leurs angles de diffusion, les déviant de plus en plus vers le détecteur et vers l'extérieur.

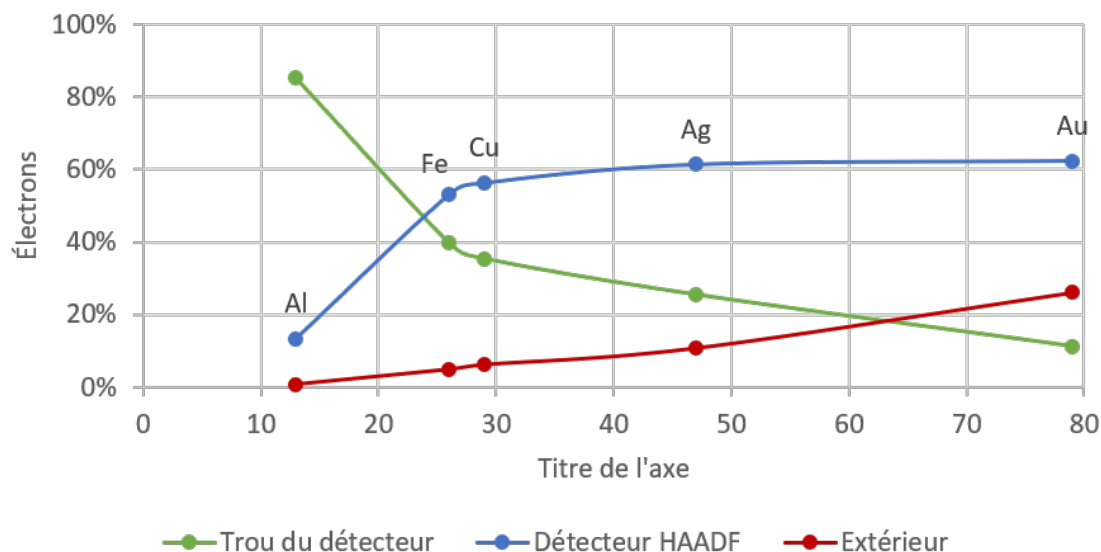


Figure 4.3 Proportion des électrons du faisceau :  $t = 100$  nm  $E_0=30$  kV | DD=2.5 mm

On peut voir sur les courbes associées à une épaisseur de 100 nm présentées à la figure 4.3, une inversion des proportions des électrons entre le trou et l'extérieur du détecteur pour des éléments entre l'Ag et l'Au, ce qui implique que la majorité des électrons transmis sont diffusés vers le détecteur à partir d'une valeur de  $Z$  comprise entre 47 et 79.

L'augmentation avec l'épaisseur de la pente de la courbe des électrons à l'extérieur est due à l'augmentation de la rétrodiffusion avec l'épaisseur de la lame mince. En effet, le volume de génération des électrons rétrodiffusés croît avec le volume d'interaction des électrons. Une augmentation de l'épaisseur engendre donc plus de rétrodiffusion.

Le signal HAADF aux faibles numéros atomiques a doublé avec l'épaisseur (7% pour l'Al à 50 nm et 14% à 100 nm) mais le contraste s'est quelque peu détérioré : à 50 nm, le contraste entre l'Al et le Fe était de 79% et il descend à 75% à 100 nm. Le contraste est cependant beaucoup plus faible chez les moyens-hauts numéros atomiques à une épaisseur de 100 nm, où les signaux HAADF sont à des valeurs très proches. On obtient des contrastes peu visibles mais acceptables de 8.2% entre le Cu et l'Ag et 9.7% entre le Cu et l'Au alors que le contraste entre l'Ag et l'Au est en deçà du seuil observable avec une valeur de 1.6%. L'obtention d'un aussi faible contraste entre des éléments de numéros atomiques aussi éloignés est un sérieux problème qui peut être réglé en faisant des lames plus minces ou plus épaisses que 100 nm,

ou encore en diminuant la tension d'accélération ou en modifiant la distance de détection, comme il sera montré aux sections 4.1.2 et 4.1.3.

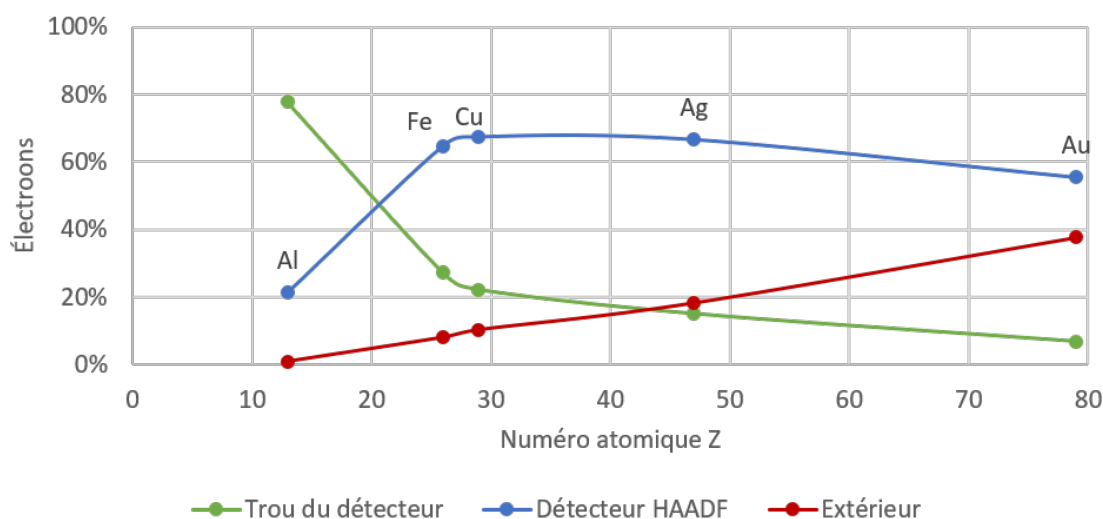


Figure 4.4 Proportion des électrons du faisceau :  $t = 150$  nm  $E_0=30$  kV | DD=2.5 mm

À 150 nm et 200 nm, on peut voir que les tendances observées aux graphiques des épaisseurs plus faibles se poursuivent, d'après les figures 4.4 et 4.5. Le signal HAADF de l'Al augmente à 21% à 150 nm et à 28% à 200 nm et la pente de ce signal aux faibles  $Z$  augmente elle aussi avec l'épaisseur de la lame mince pour un contraste entre l'Al et le Fe de 68% à 150 nm et de 59% à 200 nm. La tendance semble toutefois être inversée dans la région des éléments dont  $Z$  est plus élevé que 29, où le contraste entre ces éléments semble diminuer avec l'épaisseur jusqu'à 100 nm, où le signal est plus ou moins égal chez les éléments à moyens-élevés  $Z$ . Le contraste tend ensuite à s'inverser – et de ce fait, à augmenter – avec des épaisseurs supérieures à 100 nm dans cette plage de  $Z$ . Le signal HAADF de l'Ag à 150 nm (67%) est en effet plus élevé que celui de l'Au pour la même épaisseur (55%), alors qu'ils étaient presque égaux à 100 nm. Le contraste entre l'Au et l'Ag est alors de 18% et grimpe à 73% à une épaisseur de 200 nm où l'Ag apparaît alors beaucoup plus clair que l'Au.

L'inversion du contraste HAADF à  $Z$  élevé apparaît donc avec plus d'importance à des épaisseurs plus élevées, comme on peut le voir sur la figure 4.5. Cette diminution du signal HAADF s'accompagne d'une augmentation de la proportion des électrons à l'extérieur (50 % des électrons de l'Au) du détecteur ainsi qu'une diminution de la proportion des électrons dans le trou. Ceci implique de plus grands angles de déviation à la sortie de la lame mince ainsi que davantage de rétrodiffusion.

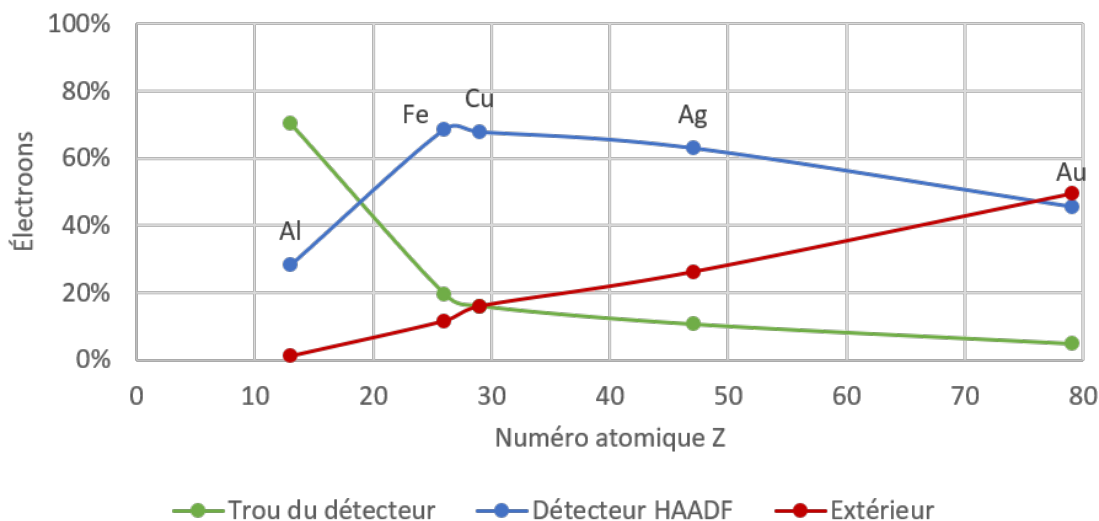


Figure 4.5 Proportion des électrons du faisceau :  $t = 200 \text{ nm}$   $E_0 = 30 \text{ kV}$  |  $DD = 2.5 \text{ mm}$

La figure 4.6 présente clairement l'inversion du contraste entre l'Au et certains éléments plus légers comme le Cu et l'Ag. L'Ag présente aussi une perte de signal par rapport aux épaisseurs plus faibles, à 150 nm. Cette perte de signal HAADF des éléments lourds à partir d'une certaine épaisseur peut être expliquée par le fait que les déviations dues aux interactions successives des électrons dans un échantillon suffisamment épais et à  $Z$  élevé sont si nombreuses que ces électrons ont significativement plus de chances d'être rétrodiffusés ou bien d'être diffusés à des angles qui sont plus élevés que les angles de collection du détecteur A63 à une distance de détection de 2.5 mm. Étant donné qu'il y a significativement plus de rétrodiffusion, il y a moins d'électrons qui sont transmis par la lame et donc proportionnellement moins d'électrons qui peuvent se rendre au détecteur HAADF, comparativement à des lames minces de même épaisseur mais à  $Z$  plus faible.

L'épaisseur est ainsi un paramètre qui augmente l'angle des trajectoires électroniques à la sortie de la lame mince. Ce paramètre améliore le contraste pour les faibles numéros atomique ( $Z < 26$ ) mais détériore le contraste pour les numéros atomiques plus élevés. Les résultats de cette analyse, bien qu'ils soient basés sur des données limitées, suggèrent que l'épaisseur qui maximise le contraste entre chacun des éléments simulés est de 50 nm, comme on peut le voir à la figure 4.6 en observant la différence entre les signaux à toutes les épaisseurs.

#### 4.1.2 Effet de la tension d'accélération

L'étude de l'effet de la tension d'accélération a été effectuée sur un plus grand nombre d'éléments que les autres études. Ceci a été motivé par la vérification de l'hypothèse de la linéarité

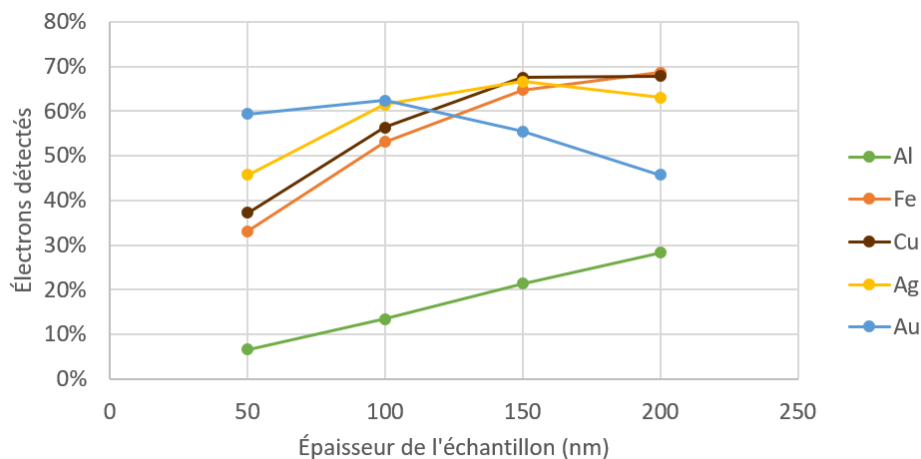


Figure 4.6 Signal HAADF en fonction de l'épaisseur pour l'Al, le Fe, le Cu, l'Ag et l'Au  $E_0=30$  kV | DD=2.5 mm

du signal HAADF en fonction de  $Z$  énoncé à l'étude précédente. Les graphiques des figures 4.7, 4.8 et 4.9 montrent que cette hypothèse n'est pas valide. Les taux de variation des courbes du signal HAADF contiennent en effet plusieurs alternances entre des valeurs positives et négatives, ce qui indique que ces courbes ne présentent pas une croissance monotone par rapport à  $Z$  sur tout son domaine, ni même, à la lumière des données présentées, une périodicité.

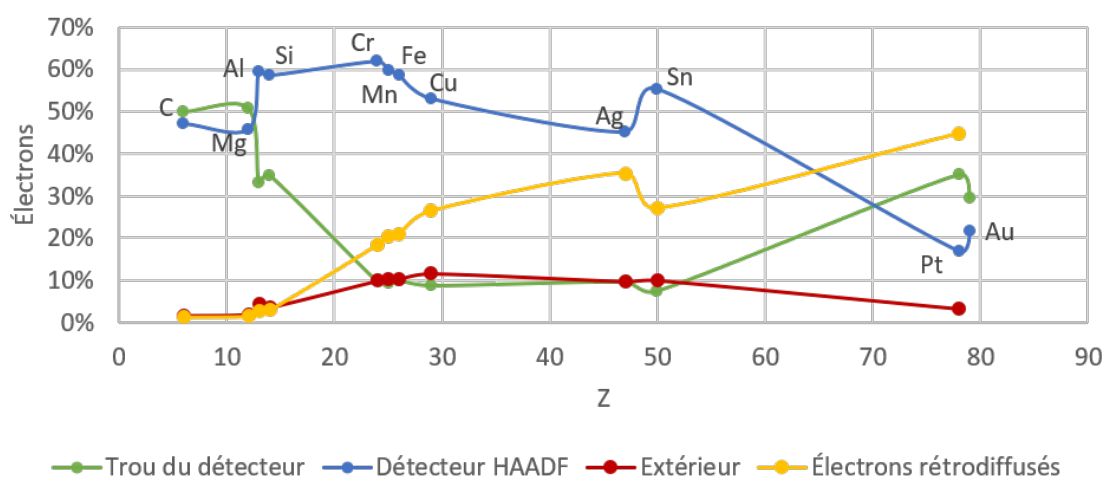


Figure 4.7 Proportion des électrons du faisceau :  $t = 100$  nm  $E_0=10$  kV | DD=2.5 mm

Pour une tension d'accélération de 10 kV, l'énergie des électrons est faible (10 keV), le libre parcours moyen est donc lui aussi faible et les angles de diffusion sont élevés. Ceci engendre

davantage de rétrodiffusion qu'à plus haute tension d'accélération, conformément à l'équation 2.3. Le signal HAADF pour les éléments à faible numéro atomique (entre 6 et 14 dans ce cas-ci) est par ailleurs beaucoup plus élevé à faible énergie qu'à haute énergie. Les éléments légers engendrent de faibles déviations des trajectoires électroniques, or si l'énergie des électrons est faible, ces derniers seront déviés à des angles d'autant plus élevés et leur proportion sera plus grande sur le détecteur annulaire à grands angles. Inversement, l'effet couplé d'une faible énergie cinétique des électrons avec un numéro atomique élevé génère beaucoup de rétrodiffusion dans une lame mince de 100 nm, ce qui affecte négativement le signal HAADF ainsi que la quantité d'électrons passant par le trou du détecteur et même sur le détecteur lui-même pour les numéros atomiques au-delà de 50. La figure 4.7 montre un maximum du signal atteint par les éléments aux numéros atomiques situés entre 20 et 30 (Cr, Mn, Fe, Cu), suivi par un affaissement qui se poursuit jusqu'au Pt et à l'Au.

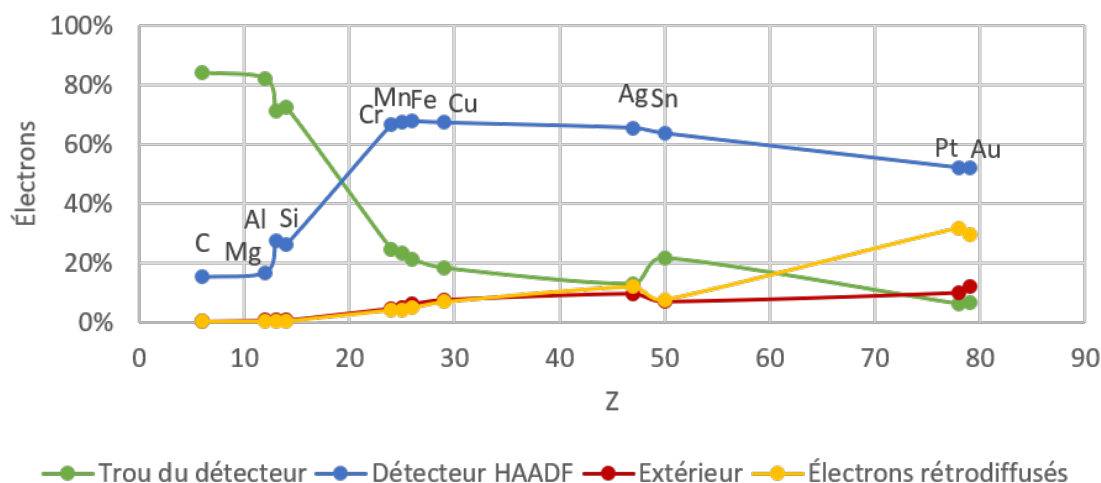


Figure 4.8 Proportion des électrons du faisceau :  $t = 100$  nm  $E_0 = 20$  kV | DD = 2.5 mm

En comparant la figure 4.7 avec la figure 4.8, on peut voir que le passage d'une tension d'accélération de 10 kV à une tension de 20 kV a pour effet de diminuer la rétrodiffusion dans une lame mince de 100 nm, entraînant une augmentation du signal HAADF pour les  $Z$  élevés. Le contraste entre les éléments étudiés est toutefois affecté négativement par cette augmentation de l'énergie, la pente du signal par rapport à  $Z$  étant très faible pour  $Z > 30$  sur la figure 4.8. La pente semble toutefois très élevée pour les  $Z$  compris entre 10 et 25, ce qui suggère un fort contraste pour ces éléments. Toutefois, étant donné l'allure inattendue des courbes qui se manifeste avec l'ajout de données d'éléments supplémentaires, il serait légitime de s'attendre à ce que les éléments à  $Z > 30$  situés entre les valeurs tracées à la figure 4.8 génèrent des signaux HAADF qui ne suivent pas le plateau tracé à partir de la

régression des données de cette étude.

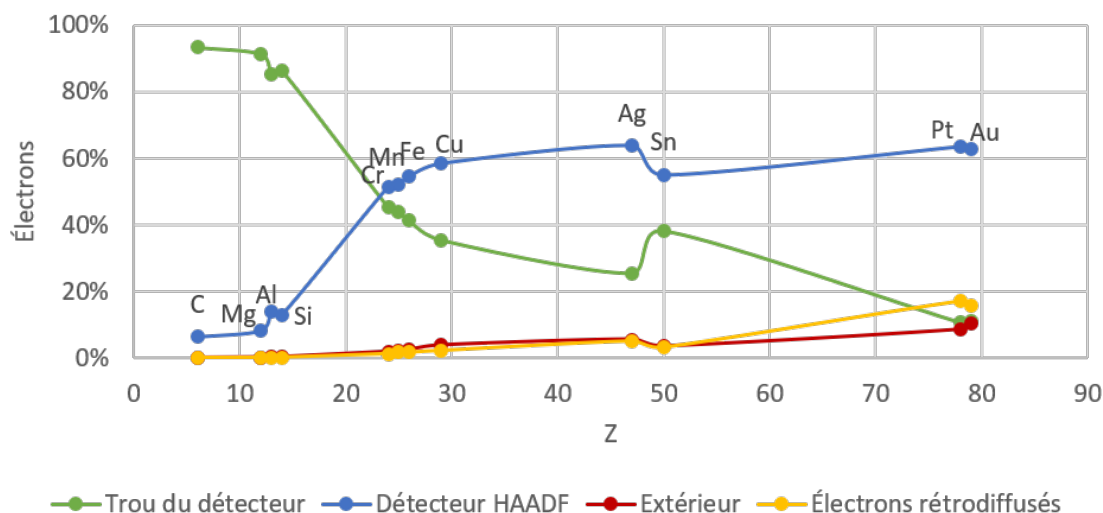


Figure 4.9 Proportion des électrons du faisceau :  $t = 100$  nm  $E_0 = 30$  kV | DD = 2.5 mm

Trois constats généraux quant à l'augmentation de la tension d'accélération peuvent être émis à partir de l'analyse de l'évolution des courbes d'un graphique à l'autre (figures 4.7, 4.8 et 4.9). En premier lieu, l'augmentation de la tension d'accélération engendre une diminution de la rétrodiffusion, donc une augmentation de la quantité des électrons transmis. Si les angles de collection sont tels que la majorité des électrons atteint le détecteur, l'augmentation de la tension d'accélération aura pour effet d'augmenter le signal HAADF mais diminuera le contraste pour beaucoup d'éléments. En second lieu, l'augmentation de la tension d'accélération diminue les angles de déviation des électrons, ceci augmentant la proportion des électrons qui sont dirigés vers le trou du détecteur. En troisième lieu, l'augmentation de la tension d'accélération, bien qu'elle augmente généralement le signal HAADF, semble diminuer le contraste surprenant qui se manifeste à basse énergie aux bas numéros atomiques tel qu'on peut l'observer à la figure 4.7 entre le C, le O, le Mg, l'Al et le Si. Il semble par ailleurs que, pour ces éléments, le contraste soit affecté positivement par la tension d'accélération (20 et 30 kV), bien que le signal en soit affecté négativement. Une faible énergie (10 kV) semble finalement être bénéfique pour le contraste entre les éléments lourds, ce contraste est en effet interprétable bien qu'inversé.

#### 4.1.3 Effet de la distance de détection

Dans le graphique de la 4.10 sont tracées les courbes des proportions des électrons dans le trou, le détecteur et à l'extérieur du détecteur à une distance de détection de 0.25 mm, les

autres paramètres opérationnels étant fixés aux valeurs standards conformément au tableau 4.1.

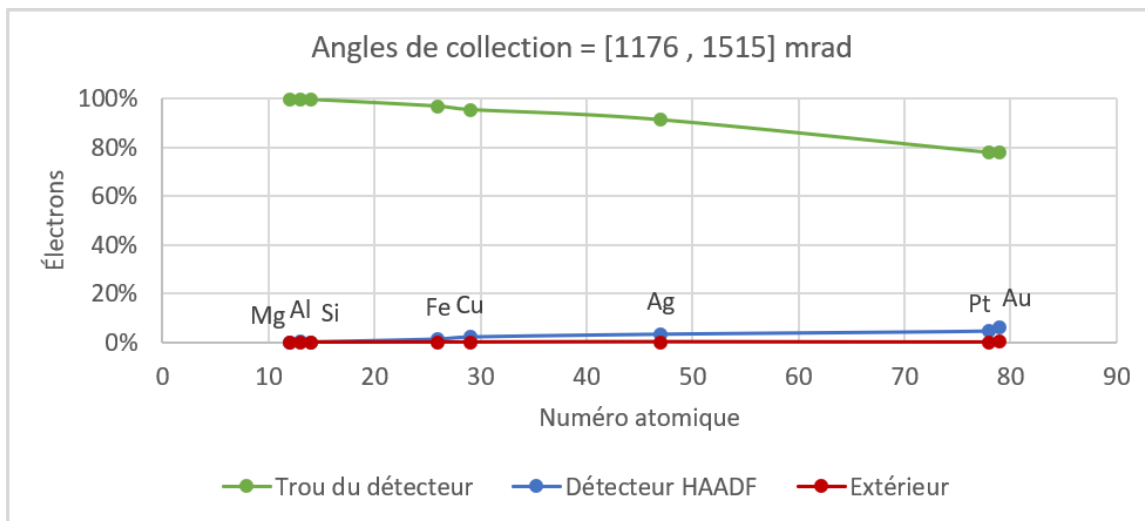


Figure 4.10 Proportion des électrons du faisceau :  $t = 100$  nm  $E_0=30$  kV | DD=0.25 mm

Le signal HAADF maximal obtenu à cette distance de détection passe environ linéairement de 0% (Mg) à 6% (Au) alors que la majorité des électrons est dirigée vers le trou du détecteur. Ce faible signal HAADF est causé par des angles de collection trop élevés, la distribution angulaire des trajectoires étant plus importante à des angles en deçà de 1176 mrad. Ce mode d'opération est donc peu intéressant pour l'imagerie HAADF dans ces conditions.

À une distance de détection de 1.25 mm, le signal HAADF tracé à la figure 4.11 augmente faiblement chez les éléments légers et significativement chez les éléments lourds et moyennement lourds, comparativement au signal HAADF à  $DD = 0.5$  mm, passant linéairement de 1% (Mg) à 25% (Au). Le contraste reste toutefois assez faible. Cette distance de travail peut s'avérer fort utile pour de l'imagerie à fort courant d'échantillons composés d'éléments lourds ou moyennement lourds ( $Z \geq 26$ ) qui diffractent fortement, l'angle interne de collection étant plus élevé que le double de l'angle de diffraction d'une famille de plans et la distance interplanaire est de 1 Å.

À 2.5 mm, on peut remarquer une augmentation générale du signal ainsi qu'un changement de pente qui survient à  $Z = 29$  du graphique de la figure 4.12. Ces courbes sont équivalentes à celles présentées par les figures 4.3 et 4.9 et sont issues des simulations exécutées à partir des paramètres standards.

Les angles de collections correspondant au graphique de la figure 4.13 sont plus faibles que les angles à  $DD = 2.5$  mm, ce qui implique une collection plus importante des signaux de

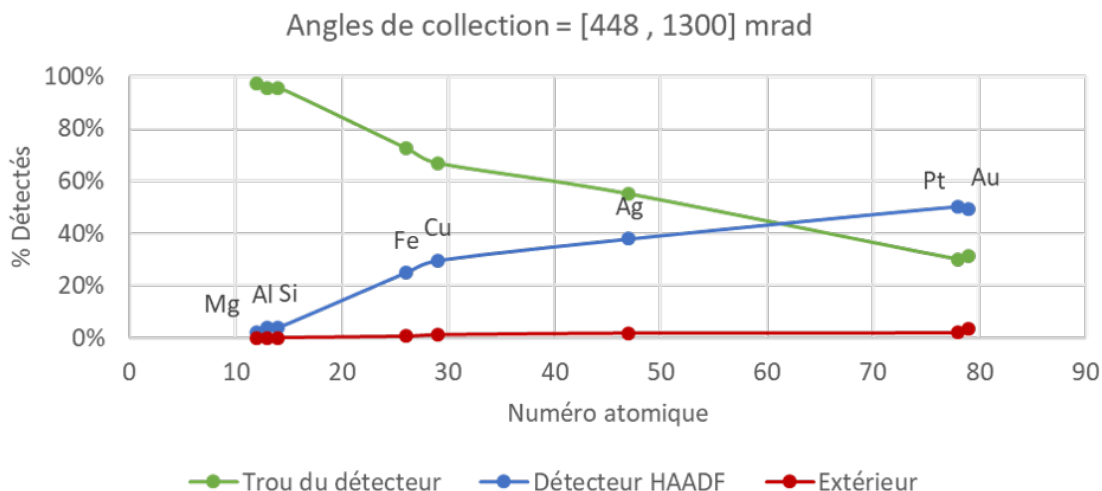


Figure 4.11 Proportion des électrons du faisceau :  $t = 100$  nm  $E_0=30$  kV | DD=1.25 mm

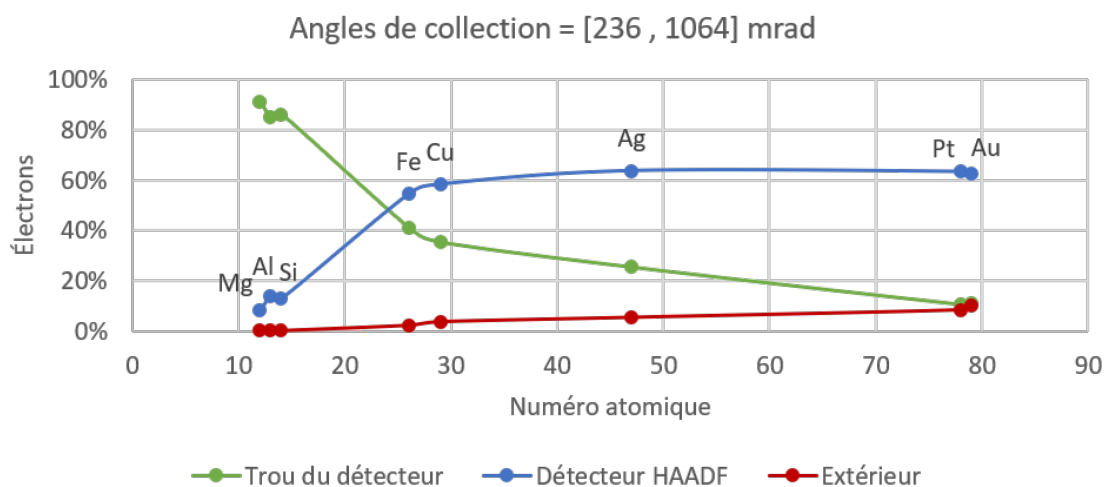


Figure 4.12 Proportion des électrons du faisceau :  $t = 100$  nm  $E_0=30$  kV | DD=2.5 mm

diffraction ainsi qu'un signal en général plus important. Beaucoup plus d'électrons atteignent le détecteur pour la plupart des éléments, ce qui indique que les maximums des distributions angulaires des trajectoires électroniques pour ces éléments sont situés à des angles à peu près en dessous de 500 mrad, les distributions angulaires associées aux faibles  $Z$  étant généralement à de plus faibles angles alors que ceux des grands  $Z$  sont positionnés à des angles plus élevés.

On peut toutefois remarquer une inversion du contraste entre le Pt et l'Au à la figure 4.13 par rapport aux figures précédentes. En effet, le Pt ( $Z = 78$ ) a présenté un signal légèrement supérieur à celui de l'Au ( $Z = 79$ ) dans les graphiques des précédentes figures où l'angle de



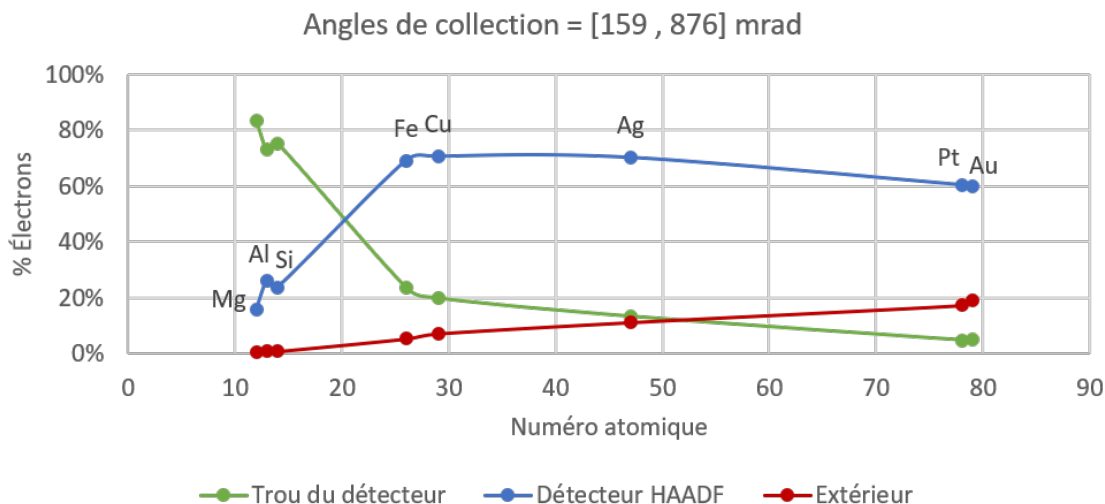


Figure 4.13 Proportion des électrons du faisceau :  $t = 100$  nm  $E_0=30$  kV | DD=3.75 mm

collection interne était plus grand ou égal à 236 mrad mais cette relation s'inverse lorsque les angles de collections sont faibles (159 mrad à 876 mrad). Ce résultat suggère que le maximum de la distribution angulaire associée au Pt est situé à un angle légèrement plus élevé que celui de la distribution angulaire de l'Au, des angles de collections plus faibles permettant donc de recouvrir plus de la distribution angulaire de l'Au que celle du Pt. Or, ceci n'est pas conforme à la dépendance en  $Z$  des angles de déviation des électrons tel que prévu par la théorie de la diffusion Rutherford pour les interactions individuelles. Cette divergence avec la théorie peut être expliquée soit par une forte différence des sections efficaces différentielles du Pt et de l'Au de ELSEPA, soit par une différence importante de masse volumique entre ces deux éléments.

La figure 4.14 présente les courbes des sections efficaces différentielles d'interaction élastique  $d\sigma/d\Omega$  du Pt et de l'Au en fonction de l'angle de déviation  $\theta$  pour une interaction d'un électron avec un atome. Ces deux courbes sont complètement superposées, la différence de section efficace différentielle entre ces deux éléments ne peut donc pas être la cause de leur contraste en détection HAADF puisqu'elle est presque nulle. De surcroît, les masses volumiques de Pt et d'Au utilisés pour les simulations sont respectivement de  $21.45$  g/cm<sup>3</sup> et  $19.3$  g/cm<sup>3</sup>. La masse volumique du Pt est plus élevée que celle de l'Au et leurs sections efficaces différentielles pour un électron d'énergie cinétique de 30 keV sont égales, le libre parcours moyen des électrons dans le Pt est donc plus faible que celui des électrons dans l'Au selon l'équation 2.5. Les électrons de 30 keV subissent alors plus d'interactions dans le Pt que dans l'Au, ce qui explique qu'ils soient déviés à des angles plus élevés à la sortie de la lame mince.

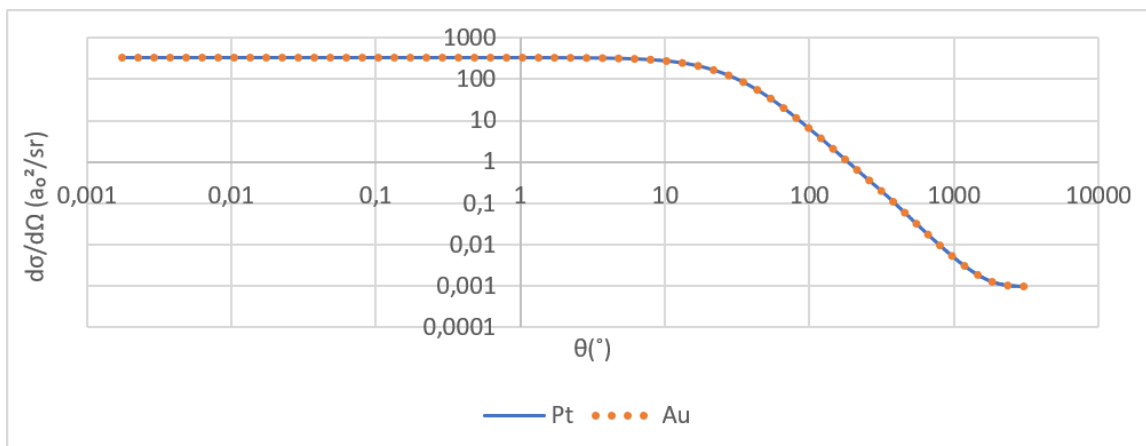


Figure 4.14 Comparaison des sections efficaces différentielles d'interaction élastique du Pt et de l'Au de ELSEPA

Une grande différence de compacité entre les mailles élémentaires de deux échantillons dont la différence de numéro atomique moyen est faible peut donc avoir un impact important sur la déviation des électrons qui les traversent, changeant le contraste  $Z$  en contraste de masse volumique ou plutôt d'épaisseur massique.

L'inversion de contraste entre le Pt et l'Au avec la variation de la distance de travail peut être plus aisément visualisée dans le graphique de la figure 4.15 où sont tracés les signaux HAADF pour divers éléments en fonction de la distance de détection. On y voit que l'inversion de contraste a lieu autour de  $DD = 3.25$  mm et que le contraste inversé s'accroît à mesure que  $DD$  augmente.

La figure 4.15 illustre bien le déplacement de la plage angulaire de collection du détecteur de part et d'autre de la distribution angulaire des électrons chez les éléments à  $Z$  moyen-élevé par l'inversion du contraste HAADF entre ces derniers et les éléments à  $Z$  faible. Sur ce graphique, le Cu est l'élément à plus faible  $Z$  qui présente cette inversion de contraste, et tous les éléments suivants manifestent cette inversion. Typiquement, plus un élément est lourd, plus l'inversion survient à un faible  $DD$  (angle de collection élevé) et plus le contraste inversé sera accentué à  $DD$  élevé. Le Fe est à la limite de ce phénomène car il produit des signaux HAADF égaux de  $DD = 5$  mm à  $DD = 6.25$  mm. Ces résultats étayent l'hypothèse du recouvrement de la plage angulaire de collection sur la distribution angulaire des électrons. Par ailleurs, les signaux HAADF des éléments légers tel le Mg, l'Al et le Si présentent une variation linéaire et croissante par rapport à  $DD$ . Le contraste entre les éléments légers semble lui aussi croître avec  $DD$ , l'augmentation de  $DD$  peut donc être une alternative pour augmenter le contraste entre des échantillons à faible  $Z$  dont les signaux de diffraction sont

peu embarrassants.

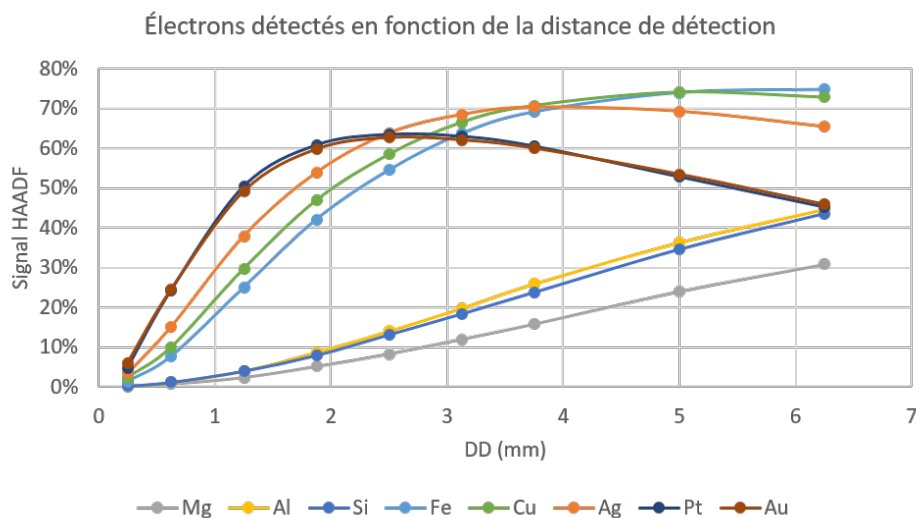


Figure 4.15 Proportion des électrons au détecteur HAADF en fonction de la distance de détection

## 4.2 Simulation du contraste chimique en HAADF

À l'aide de simulations CASINO, des cartographies virtuelles d'échantillons d'aluminium des séries 6000 et 7000 ont été générées afin d'étudier le contraste chimique entre la matrice et des précipités très fins obtenu avec notre détecteur HAADF sur des lames minces épaisses de 100 nm, à une tension d'accélération de 30 kV et une distance de détection de 1.25 mm. Trois précipités dans une matrice d'aluminium ont été étudiés : le  $\text{Mg}_2\text{Si}$  (Al 6XXX), le  $\text{MgZn}$  et le  $\text{MgZn}_2$  (Al 7XXX).

Lors d'une simulation, un précipité de forme cubique dont le côté est d'une longueur de 50 nm est positionné au centre d'une lame mince d'aluminium pure. Un balayage de  $21 \times 21$  points est effectué sur la zone du précipité avec un faisceau parallèle contenant 10000 électrons. Le diamètre de la sonde et la distance

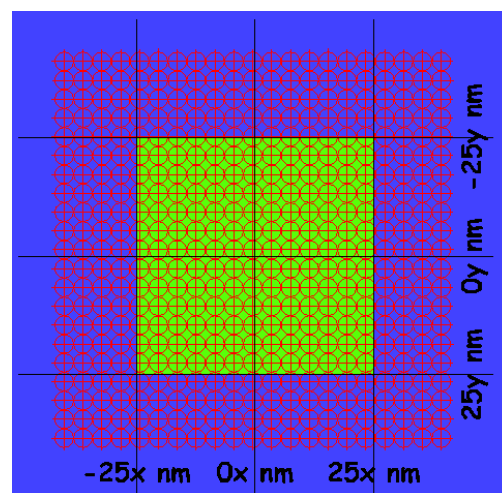


Figure 4.16 Balayage du faisceau d'électrons dans CASINO

entre chaque point de balayage sont tous deux de 4 nm. La figure 4.16 montre la paramétrisation du balayage à effectuer dans le logiciel CASINO. La région bleue correspond à la matrice alors que la région verte correspond au précipité.

Le tableau 4.2 rassemble des informations propres aux éléments et aux composés qui sont simulés dans cette étude. On y retrouve les numéros atomiques moyens, les masses volumiques (densité) ainsi que les proportions des électrons atteignant le détecteur HAADF et les électrons rétrodiffusés pour des lames minces pures de ces composés et éléments à 50 nm et 100 nm d'épaisseur. Ces dernières valeurs sont présentées à des fins de comparaison avec les résultats des simulations.

Tableau 4.2 Informations relatives aux éléments et composés simulés

Composition	% des électrons du faisceau au détecteur HAADF		Z	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	% des électrons du faisceau qui sont rétrodiffusés	
	100 nm	50 nm			100 nm	50 nm
Mg	0.91	1.89	12	1.74	0.06	0.12
Mg <sub>2</sub> Si	1.09	2.26	12.67	1.92	0.07	0.14
Al	1.52	3.29	13	2.7	0.10	0.21
Si	1.48	3.16	14	2.33	0.09	0.20
MgZn	4.12	8.98	21	3.88	0.31	0.68
MgZn <sub>2</sub>	5.66	12.42	24	4.8	0.44	0.99
Zn	9.72	21.16	30	7.14	0.76	1.82

Les figures 4.17, 4.18 et 4.19 présentent respectivement les cartographies simulées des précipités de MgZn, MgZn<sub>2</sub> et Mg<sub>2</sub>Si dans une matrice d'aluminium. Chaque cartographie est accompagnée d'une projection dans le plan X-signal du graphique tridimensionnel de la cartographie dans le but d'offrir une perspective latérale à la visualisation du contraste. Cette autre perspective permet par ailleurs de comparer visuellement le signal au bruit des simulations à 10000 électrons. Le bruit est manifestement trop élevé et peut être minimisé en augmentant le nombre d'électrons simulés, tel qu'il sera démontré à la section 4.3. Les cartographies sont présentées selon une échelle de couleur afin que puisse facilement y être associées le graphique de la projection dans le plan X-signal. Les échelles de couleur sont normalisées par rapport aux minimums et maximums des signaux de chaque cartographie.

Malgré le bruit des simulations, les précipités de 50 nm sont facilement distinguables de la matrice d'Al. Le signal d'Al moyen est constant à environ 3.3 %, ce qui est conforme à la valeur affichée au tableau 4.2 pour une lame mince d'Al épaisse de 100 nm. Les signaux des précipités de MgZn et MgZn<sub>2</sub> sont toujours plus élevés que celui de la matrice alors

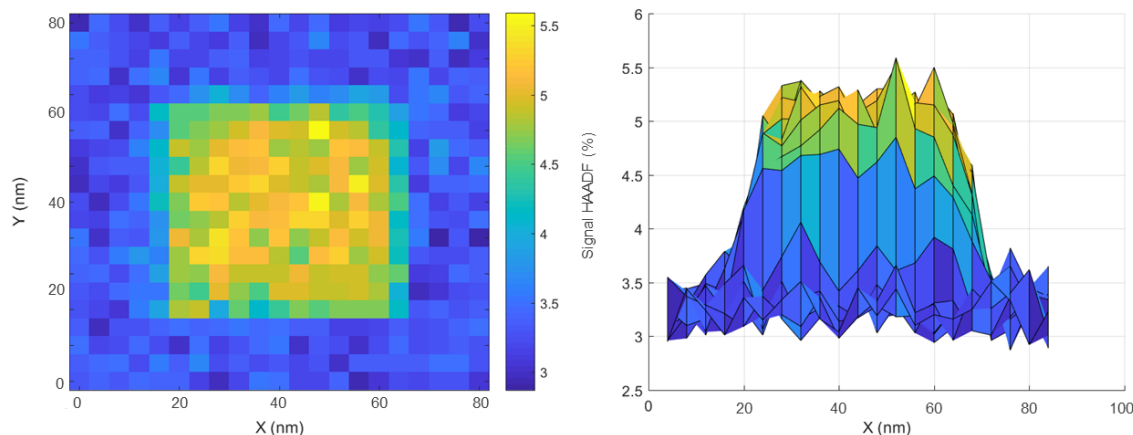


Figure 4.17 Cartographie d'un précipité de MgZn dans une matrice d'Al (à gauche) et profil du graphique 3D de la cartographie (à droite)

que le signal du précipité de  $\text{Mg}_2\text{Si}$  est toujours plus faible, ce qui indique un contraste Z. Étant donné un échantillon d'aluminium de série 7XXX contenant des précipités de MgZn et  $\text{MgZn}_2$ , il serait possible de les identifier, le premier précipité étant légèrement plus sombre que le second à cause de son numéro atomique moyen ainsi que sa masse volumique plus faible et les deux seraient par ailleurs significativement plus sombres que la matrice.

Le signal du précipité de MgZn affiché à la figure 4.17 ( $\sim 5.25\%$ ) est plus élevé que le signal associé à une lame mince de MgZn pure épaisse de 50 nm ( $4.12\%$ ), mais plus faible que le signal d'une même lame mince à 100 nm ( $9\%$ ), selon les données du tableau 4.2. Il en est de même pour le précipité de  $\text{MgZn}_2$ , dont le signal moyen est de  $6.8\%$  pour un précipité contenu dans une matrice d'Al alors qu'il est de  $5.7\%$  et  $12.4\%$  pour des lames minces pures de 50 nm et 100 nm. Dans les deux cas, le signal du précipité de 50 nm n'est que légèrement supérieur au signal de la lame mince pure de 50 nm. La fraction supplémentaire des électrons atteignant le détecteur est donc causée par les déviations supplémentaires des électrons dans la matrice en dessous et au-dessus du précipité, déviations qui n'ont pas lieux dans le cas d'une lame mince de composition pure.

Le même phénomène survient dans la cartographie du précipité de  $\text{Mg}_2\text{Si}$  dont le numéro atomique moyen et la masse volumique sont plus faibles que ceux de la matrice. Le signal HAADF du précipité est légèrement plus élevé que celui d'une lame mince de 50 nm pure de cette composition, mais tout de même moins élevé que celui d'une même lame mince à une épaisseur de 100 nm.

Ces études préliminaires ont permis de valider la visualisation d'un contraste HAADF lors

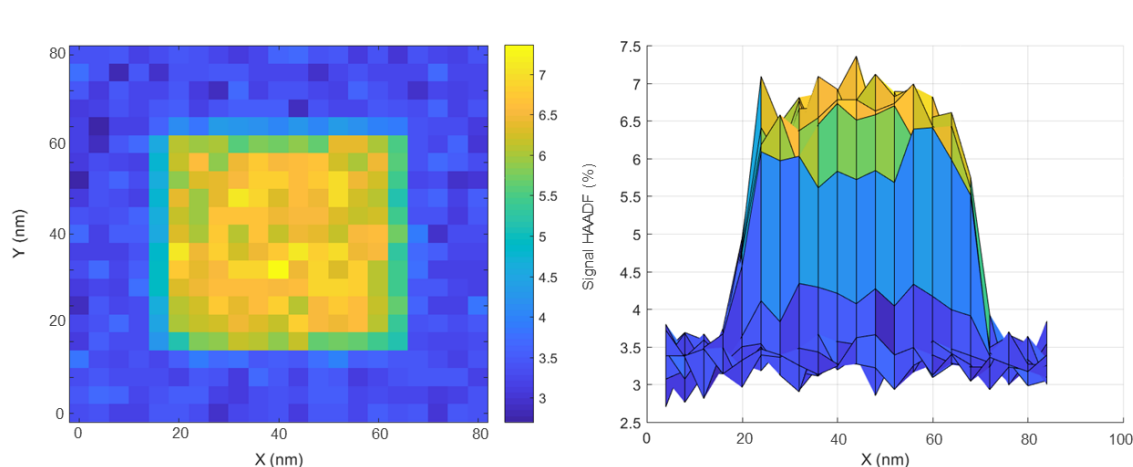


Figure 4.18 Cartographie d'un précipité de  $\text{MgZn}_2$  dans une matrice d'Al (à gauche) et profil du graphique 3D de la cartographie (à droite)

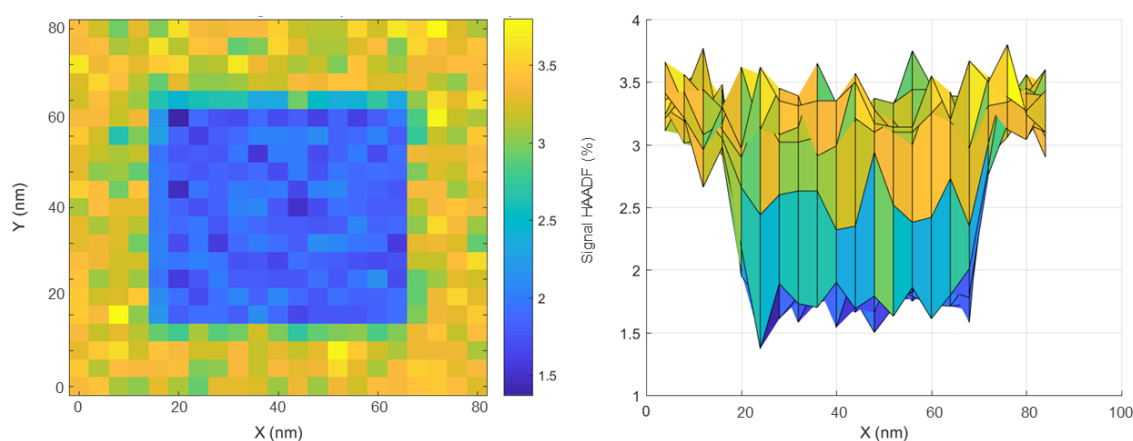


Figure 4.19 Cartographie d'un précipité de  $\text{Mg}_2\text{Si}$  dans une matrice d'Al (à gauche) et profil du graphique 3D de la cartographie (à droite)

de l'observation de précipités de 50 nm au sein d'une lame mince de 100 nm d'épaisseur. Le nombre d'électrons simulés était toutefois beaucoup trop faible pour représenter fidèlement le potentiel d'imagerie de la technique étant donné que le nombre d'électrons qui forment le faisceau lors d'une observation réelle dépasse largement le nombre virtuel des électrons simulés. Les études qui suivent doivent donc prendre compte du bruit associé au nombre d'électrons simulés, au prix d'un temps de calcul plus élevé.

### 4.3 Erreur des simulations Monte Carlo CASINO

L'étude de l'erreur des simulations pour ce travail a été faite à partir du signal HAADF d'une lame mince d'aluminium avec les paramètres standards tels que définis au début de ce chapitre. La simulation a été exécutée 10 fois pour chaque nombre d'électrons considéré, ces nombres étant variés de 10 électrons à  $10^6$  par bond de 1 ordre de grandeur. Les valeurs moyennes des signaux HAADF des 10 simulations pour chaque nombre d'électrons ont été calculées et sont présentées sous forme de graphique à la figure 4.20. Les écart-types associés sont présentés à la figure 4.21.

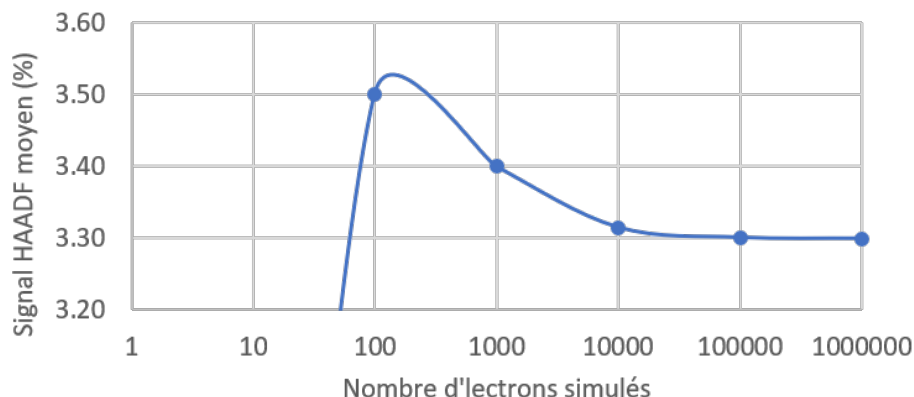


Figure 4.20 Moyenne du signal HAADF pour 100 nm d'Al en fonction du Nombre d'électrons simulés

On observe une convergence du signal HAADF de l'aluminium à 100 nm à 3.3% pour un nombre d'électrons de  $10^5$  sur la figure 4.20. On remarque toutefois, d'après la figure 4.21, que l'écart-type associé à un nombre de  $10^5$  électrons est de 0.058% alors qu'elle est de 0.012% pour  $10^6$  électrons. Pour plus de précision, un nombre d'électrons plus élevé est souhaitable d'autant plus qu'il est fort possible que l'erreur associée au signal HAADF soit plus élevée pour des combinaisons de paramètres opérationnels impliquant plus de collisions ou générant un signal plus élevé. Les futures simulations présentées dans ce chapitre seront donc effectuées avec  $10^5$  électrons et plus, dans le but de maximiser la précision des résultats.

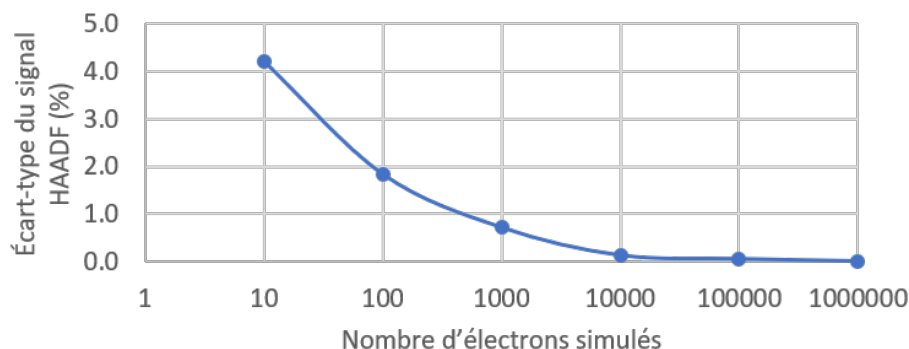


Figure 4.21 Écart-type du signal pour une épaisseur de 100 nm d'Al en fonction du nombre d'électrons simulés

#### 4.4 Étude de l'effet de la taille et de la profondeur de précipités dans une lame mince

Cette étude a été faite en prenant en considération trois paramètres importants : la taille du précipité, sa position dans l'épaisseur de la lame mince ainsi que la forme du précipité. La dernière catégorie a été rajoutée afin de prendre en compte l'effet de l'élargissement du faisceau sur le recouvrement de la zone d'interaction des électrons dans le volume du précipité. Ainsi, deux formes de précipités sont considérées : sphérique et lamellaire.

Le précipité sphérique représente une géométrie typique mais idéalisée d'un précipité globulaire et sera sujet aux effets de recouvrement partiel du faisceau à cause de l'élargissement du faisceau. Sa taille correspond au diamètre de la sphère.

Le précipité lamellaire est quant à lui modélisé de façon à recouvrir tout le volume latéral de la lame mince, ce précipité est donc une lame mince au sein de la matrice et sa taille correspond à son épaisseur.

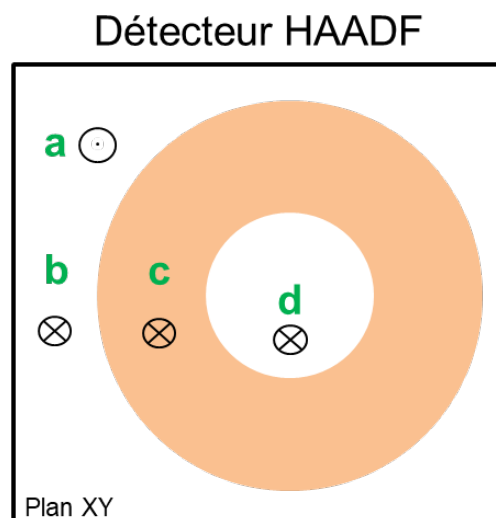


Figure 4.22 Détecteur HAADF et catégories d'électrons



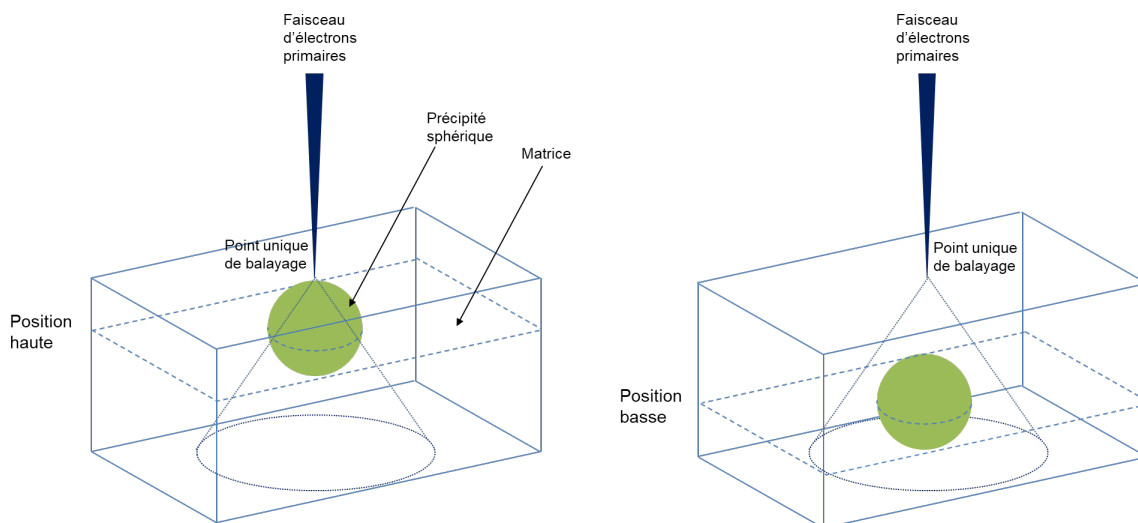


Figure 4.23 Schéma de la simulation d'un précipité de forme sphérique dans une lame mince

La position du précipité est étudiée à partir des deux extrêmes : la position la plus haute possible du précipité (à 1 nm de l'entrée de la lame mince) et la position la plus basse possible du précipité (à 1 nm de la sortie de la lame mince). Les positions intermédiaires ne seront étudiées subséquemment que si les résultats de cette étude montrent une différence convaincante entre les signaux HAADF des positions extrêmes.

L'échantillon simulé dans cette étude est le système Ag-Sn dans lequel on peut retrouver des précipités de  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  et de Sn dans une matrice de Ag, tous deux dans des alliages différents. Les simulations ont été exécutées pour des lames minces de 100 nm, une tension d'accélération de 30 kV et une distance détection de 1.25 mm.

Les résultats de cette étude sont présentés sous la forme de 4 graphiques présentant l'évolution de la proportion des électrons dans chacune des quatre catégories respectives de la figure 4.22 (Décteur **c**, trou **d**, extérieur **b** et rétrodiffusé **a**) par rapport à la taille du précipité, pour chaque composition et forme de précipité. Dans chaque graphique, les courbes associées à la position haute et la position basse sont tracées. La moyenne du signal pour une lame mince d'Ag sans précipité (la matrice) est aussi tracée pour comparaison, le double de l'écart-type associé à ce signal est aussi tracé afin de représenter l'erreur associée au signal et ainsi évaluer graphiquement si les différences observées entre les signaux sont significatives ou non. Une différence de signal entre celui du précipité et de la matrice qui est supérieure ou égale à l'erreur du signal de la matrice est considérée comme significative.

Afin d'anticiper et d'expliquer le contraste entre les composés simulés, les numéros atomiques

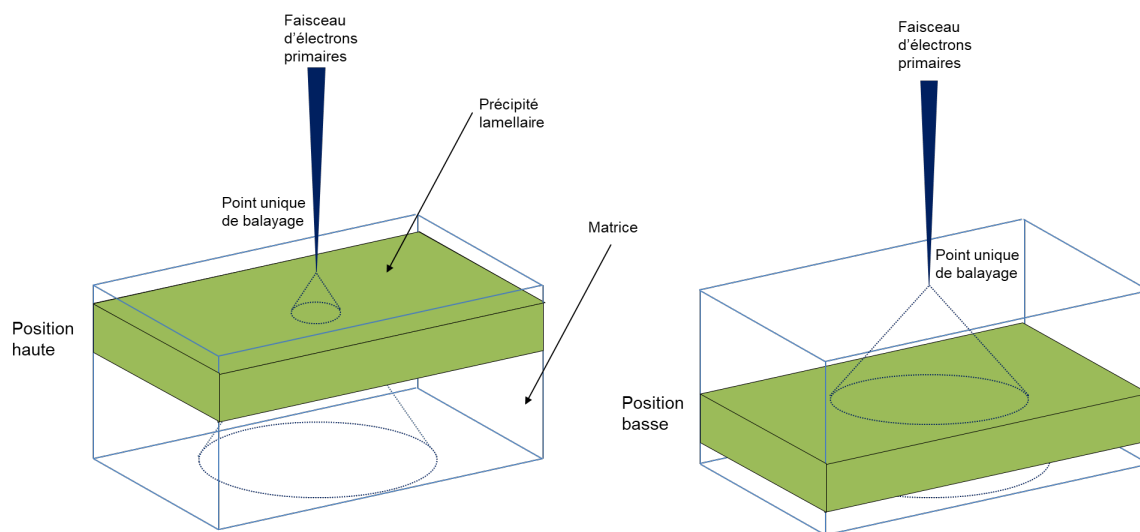


Figure 4.24 Schéma de la simulation d'un précipité de forme sphérique dans une lame mince

moyens et les masses volumiques de ces composés sont présentés dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3 Informations relatives aux éléments et composé simulés

	$\bar{Z}$	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )
Ag	47	10.5
Ag <sub>3</sub> Sn	47.75	9.4
Sn	50	7.3

#### 4.4.1 Précipités sphériques

De la figure 4.25, on peut déduire que l'effet de la taille du précipité est très clair et devient significatif à partir de 20 nm, surtout en position haute. Le Ag<sub>3</sub>Sn semble en effet donner un signal HAADF moins élevé que celui de la matrice, faisant donc moins dévier les électrons, générant moins de rétrodiffusion et plus d'électrons passant par le trou. L'effet de la profondeur est aussi très clair, la contribution absolue du précipité semblant être amoindrie par sa profondeur dans la lame mince, les courbes orange étant toujours plus proches de la moyenne du signal d'Ag, en plus d'être contenues dans les marges d'erreur à faible taille de précipité. Toutefois, on voit que plus le précipité est de taille élevée, moins la profondeur de ce dernier semble avoir de l'importance. En effet, le graphique de la figure 4.25a montre par exemple une forte différence de rétrodiffusion lors que le précipité est de 10 nm, mais cette différence devient non-significative lorsqu'il est de 50 nm.

On peut extraire les mêmes conclusions de la figure 4.26, où sont tracées les proportions des

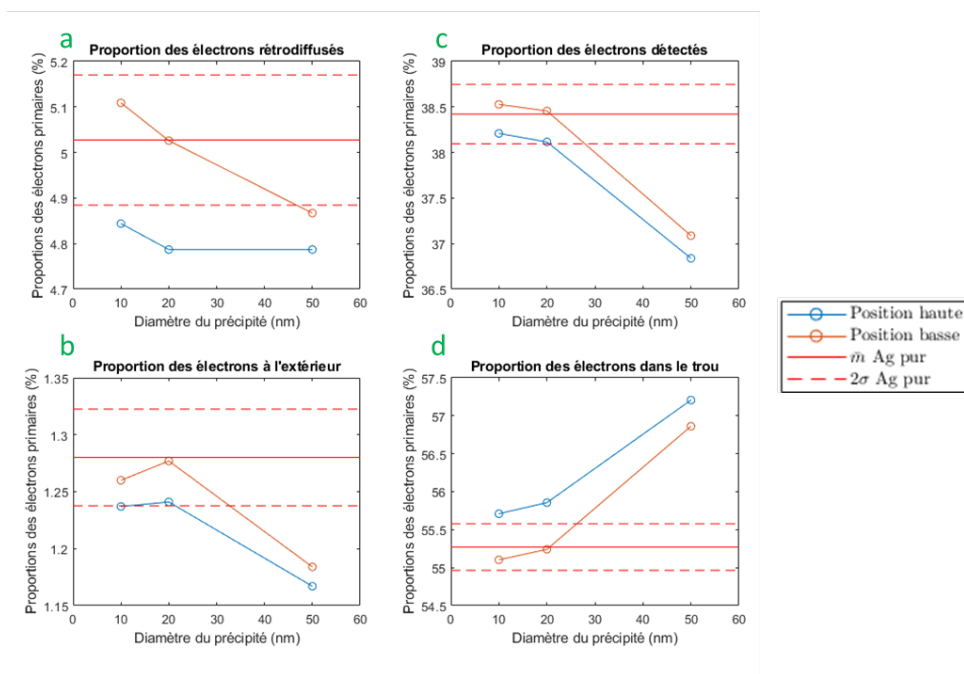


Figure 4.25 Évolution des proportions des électrons dans chaque catégorie en fonction de la taille du précipité sphérique d'Ag<sub>3</sub>Sn et de sa position dans une matrice d'Ag

électrons dans les 4 catégories pour un précipité sphérique de Sn dans une matrice d'Ag. Les conclusions précédentes sont ici d'autant plus fortes que la différence de signal entre le précipité et la matrice est élevée. La différence des signaux au détecteur pour les deux positions est très significative à 10 nm mais diminue au point qu'il y ait une inversion de cette différence (contenue dans l'erreur) à une épaisseur de 50 nm. Cette diminution de l'impact de la profondeur du précipité dans la lame mince se manifeste dans tous les graphiques sauf celui de la figure 4.26a, qui présente un très fort effet de la profondeur du précipité même à une taille de 50 nm. Cette différence, bien que relativement grande, est très faible comparée au signal d'électrons détectés et peut être reliée à une fluctuation statistique de même cause que l'inversion des proportions des électrons détectés entre position haute et basse à une épaisseur de 50 nm. Ces effets statistiques importants suggèrent l'importance de la génération d'un nombre plus élevé d'électrons.

On peut donc dire qu'en général, l'effet de la profondeur du précipité sur la distribution angulaire des trajectoires électroniques à la sortie de lame mince est significatif si ce précipité est petit, soit d'une taille plus faible ou égale à environ 20 nm dans les cas de l'Ag<sub>3</sub>Sn et le Sn dans l'Ag. On peut expliquer ce phénomène par l'effet de l'élargissement du faisceau d'électron dans la lame mince sur le recouvrement du faisceau dans le volume du précipité. Le tableau suivant présente la proportion des électrons du faisceau qui atteignent le précipité

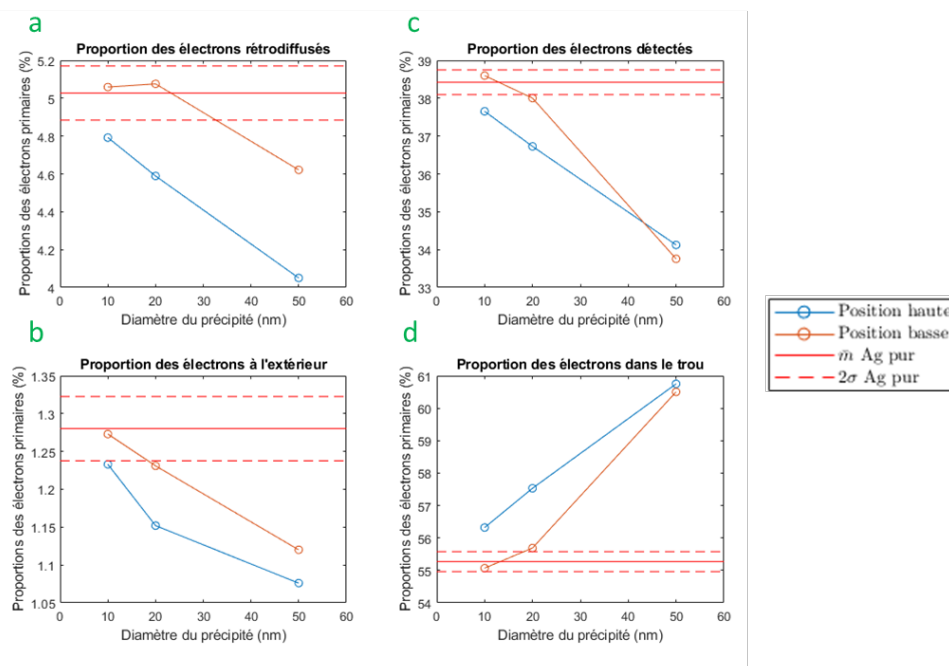


Figure 4.26 Évolution des proportions des électrons dans chaque catégorie en fonction de la taille du précipité sphérique de Sn et de sa position dans une matrice d'Ag

sphérique pour différents diamètres, aux deux positions considérées.

Tableau 4.4 Proportion des électrons qui atteignent le précipité sphérique dans une lame mince d'Ag de 100 nm

		Diamètre (nm)		
		10	20	50
Position	Haut	95.12%	95.13%	95.14%
	Bas	6.96%	26.09%	80.69%

On voit que cette proportion varie très peu pour les précipités en position haute, la taille de la sonde étant plus faible que la taille du précipité à 1 nm de la surface. La proportion des électrons atteignant le précipité en position basse est toutefois nettement influencée par son diamètre. Seulement 7% des électrons du faisceau atteindront un précipité de 10 nm positionné au plus bas de la lame mince alors que 80.7% des électrons atteindront un précipité de 50 nm à la même position. L'effet de la profondeur du précipité doit donc être important même à une taille de 50 nm et peut apparaître de manière plus manifeste lors d'une observation réelle ou encore avec la simulation d'un plus grand nombre d'électrons, l'erreur associée aux simulations à  $10^5$  électrons de cette étude étant trop élevée.

#### 4.4.2 Précipités lamellaires

D'après la définition du précipité lamellaire de la figure 4.24, le recouvrement de la zone d'interaction des électrons dans le volume de ce précipité est maximal. La totalité des électrons qui traversent la lame mince traversent le précipité, il ne devrait donc y avoir aucun effet de l'élargissement du faisceau sur le signal dans chaque catégorie.

La figure 4.27 présente les 4 graphiques pour un précipité lamellaire de  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  dans une matrice d'Ag. Les graphiques des figures 4.27c et 4.27d montrent une variation très faible et non-significative du signal sur le détecteur et dans le trou par rapport à la profondeur du précipité. On peut aussi voir une variation plus élevée du signal dans les figures 4.27a et 4.27b, mais ces variations sont de très faibles valeurs et sont incluses dans l'erreur.

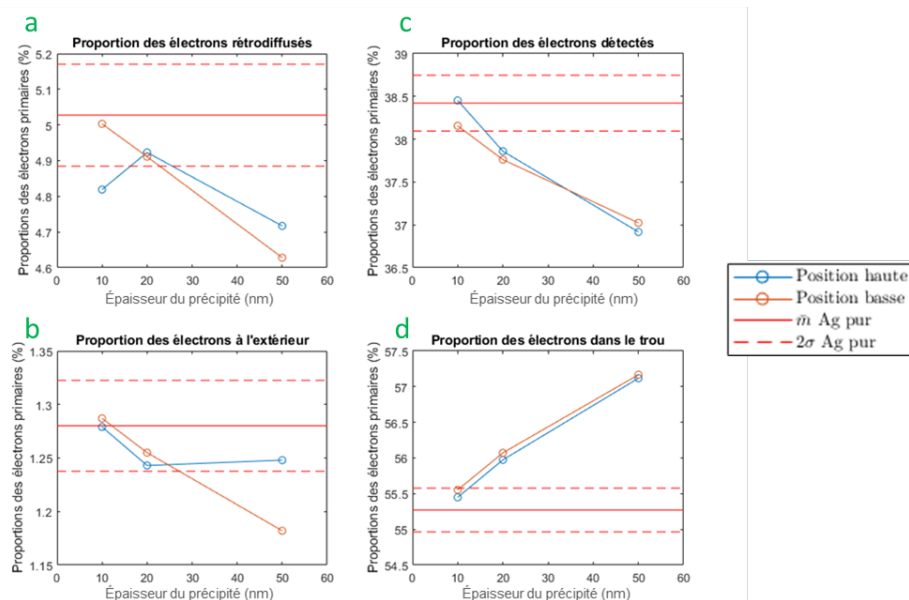


Figure 4.27 Évolution des proportions des électrons dans chaque catégorie en fonction de la taille du précipité lamellaire d' $\text{Ag}_3\text{Sn}$  et de sa position dans une matrice d'Ag

La variation non-significative du signal dans chacune des catégories par rapport à la position du précipité lamellaire étaye l'hypothèse selon laquelle l'effet de la profondeur d'un précipité est un effet couplé à la taille du précipité ainsi qu'à l'élargissement du faisceau, l'ensemble de ces paramètres ayant une incidence sur le nombre d'électrons traversant le précipité.

Ces résultats sont appuyés par ceux présentés à la figure 4.28, où l'on ne peut voir aucune variation significative du signal, toutes catégories confondues, par rapport à la position d'un précipité dans l'épaisseur de la lame mince.

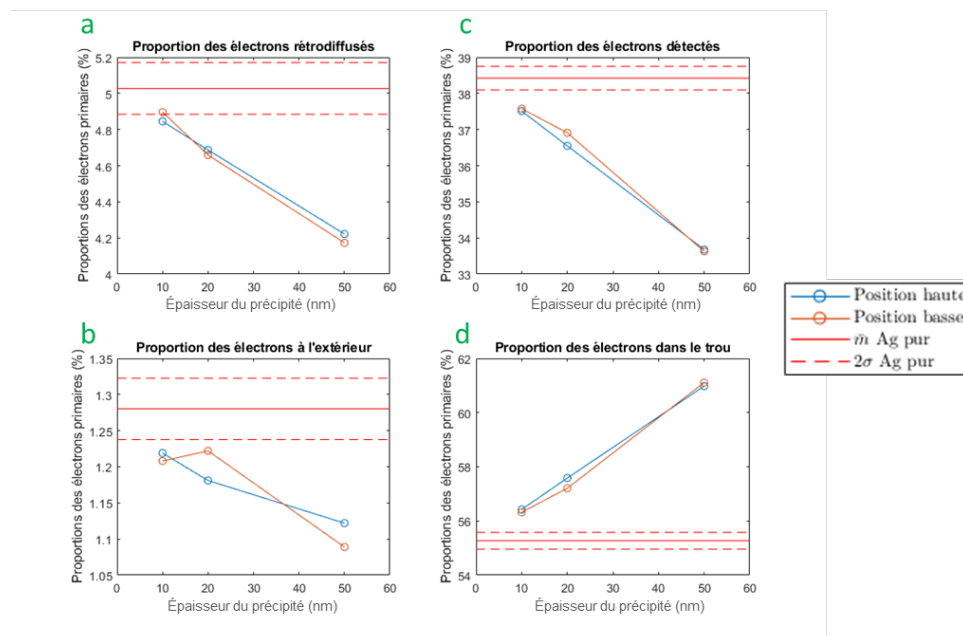


Figure 4.28 Évolution des proportions des électrons dans chaque catégorie en fonction de la taille du précipité lamellaire de Sn et de sa position dans une matrice d'Ag

On peut conclure de cette étude que l'effet de la profondeur d'un précipité est notable que si l'élargissement du faisceau à cette profondeur est suffisamment élevé pour dépasser les dimensions latérales du précipité. Dans le cas échéant, le nombre d'électrons qui traversent le précipité et qui interagissent avec les atomes qui le composent est moins élevé, ceci diminuant donc le nombre de collisions qui ont lieu dans le précipité ainsi que leur contribution au signal HAADF. Notons que les simulations faites lors de cette étude ont été faites uniquement à partir d'un point d'analyse centré dans le précipité. Lors du balayage du faisceau sur un précipité sphérique, on peut s'attendre à ce qu'il y ait une perte de résolution en imagerie avec la profondeur d'un précipité dans la lame mince à cause de cet élargissement de faisceau.

Outre les conclusions sur l'effet de la profondeur du précipité, cette étude présente des résultats importants quant à la distinction entre le contraste  $Z$  et le contraste de masse volumique. En effet, les valeurs du tableau présentent une relation inverse entre le numéro atomique moyen et la masse volumique de l'Ag, l'Ag<sup>3</sup>Sn et le Sn. Alors que le numéro atomique croît d'une composition à l'autre, la masse volumique décroît. Le contraste HAADF que l'on peut déduire des figures précédentes manifeste par ailleurs une décroissance avec la taille du précipité, ce qui indique que la contribution du précipité au signal HAADF le fait diminuer, suivant donc la décroissance de la masse volumique au lieu de la croissance de  $Z$ .

## 4.5 Étude de l'effet de l'angle de convergence du faisceau

Cette étude a été faite par simulation du signal HAADF d'une lame mince d'aluminium de 100 nm, une tension d'accélération de 30 kV et une distance détection de 1.25 mm avec  $10^6$  électrons pour 11 valeurs différentes de l'angle de convergence d'un faisceau d'électron focalisé à l'entrée de la lame mince. Chaque point de mesure a été pris à 10 reprises et leurs moyennes et écart-types sont présentées au tableau 4.5.

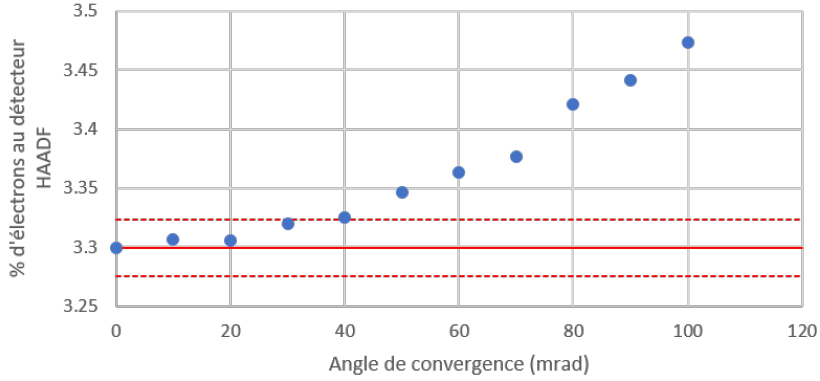


Figure 4.29 Signal au détecteur pour une épaisseur de 100 nm d'Al en fonction de l'angle de convergence d'un faisceau conique

Le graphique de la figure 4.29 et les données du tableau 4.5 montrent une variation non-significative du signal HAADF de la lame mince d'aluminium pour un angle de convergence plus faible que 30 mrad. Cet angle est très élevé comparé à la valeur de 1 mrad typiquement mesurée dans la littérature.

On peut aussi faire une approximation de l'angle de convergence des électrons dans un microscope électronique à balayage à l'aide d'un calcul géométrique simple (Plamondon, 2017b) selon l'équation suivante :

$$\tan \alpha = \frac{\Phi}{2WD} = \frac{d_{img}}{G\delta_z} \quad (4.2)$$

$\Phi$  correspond à la taille du diaphragme en mm,  $WD$  à la distance de travail en mm,  $d_{img}$  à la résolution de l'œil humain (typiquement 0.2 mm),  $G$  au grossissement d'une image et  $\delta_z$  à sa profondeur de champ. Or pour le microscope JEOL JSM7600F, la relation entre l'angle de convergence du faisceau et le rapport entre l'ouverture du diaphragme et la distance de travail n'est valide qu'en mode «faible grossissement», soit lorsque la lentille objective et la lentille de correction d'angle (située entre le diaphragme et la lentille objective) sont éteintes. Ce mode

Tableau 4.5 Proportion des électrons qui atteignent le précipité sphérique dans une lame mince d'Ag de 100 nm

$\alpha$ (mrad)	Signal HAADF moyen	$\pm$	Écart-type
0	3.299	$\pm$	0.024
10	3.306	$\pm$	0.038
20	3.306	$\pm$	0.027
30	3.320	$\pm$	0.040
40	3.325	$\pm$	0.030
50	3.346	$\pm$	0.040
60	3.363	$\pm$	0.034
70	3.376	$\pm$	0.018
80	3.421	$\pm$	0.022
90	3.441	$\pm$	0.023
100	3.474	$\pm$	0.026

d'imagerie permet l'obtention d'une profondeur de champ très élevée mais peut difficilement atteindre des résolutions micrométriques. En observation STEM avec le détecteur HAADF, le mode «fort grossissement» sera donc beaucoup plus utilisé, pour l'observation de phases de tailles nanométriques.

La mesure de l'angle de convergence du faisceau peut donc se faire par comparaison de la profondeur de champ en mode «faible grossissement» avec la profondeur de champ en mode «fort grossissement» lors de l'observation de la surface plane inclinée d'un échantillon massif. Connaissant l'angle de convergence du faisceau en mode «faible grossissement», on peut calculer l'angle d'inclinaison de la surface observée à l'aide de la profondeur de champ :

$$\theta_{inclinaison} = \arctan \frac{\delta_z}{X} \quad (4.3)$$

avec  $X$ , la distance dans l'échantillon sur laquelle l'image apparaît nette. On peut ensuite réutiliser l'équation 4.2 pour calculer la profondeur de champ  $\delta_z$  en mode «fort grossissement» et finalement utiliser l'équation 4.3 avec les nouveaux paramètres d'imagerie pour trouver l'angle de convergence du faisceau en mode «fort grossissement».

Cette expérience a été menée pour une ouverture de diaphragme de 200  $\mu\text{m}$  et une distance de travail de 15 mm (distance entre l'échantillon et la lentille objective). L'angle de convergence du faisceau en mode «faible grossissement» obtenu était de 0.25 mrad et l'angle de convergence calculé en mode «fort grossissement» était de 1.32 mrad, ce qui est très faible



comparé aux angles présentés à la figure 4.29. Dans des conditions normales d'observation HAADF, soit donc à une distance de travail de 15 mm à fort courant, on peut conclure que l'effet de l'angle de convergence du faisceau sur le signal HAADF est négligeable. Par ailleurs, l'utilisation d'une plus petite ouverture du diaphragme aurait pour effet de diminuer cet angle, la diminution du courant n'impliquerait donc pas une augmentation de cet effet.

## CHAPITRE 5 DÉVELOPPEMENT DE MATSTEM ET RÉSULTATS

Les études qui font l'objet du chapitre 4 ont été réalisées de manière préliminaire à l'établissement d'études plus approfondies, un peu comme si l'on traçait le plan architectural d'un édifice dont on voudrait d'abord construire la charpente; les pièces et leurs conventions, les ascenseurs, les meubles et les décorations étant relayés aux étapes subséquentes de sa conception. Ce plan préliminaire, essentiellement présenté aux figures des sections 4.1.1, 4.1.2 et 4.1.3, a été utile à la compréhension de l'effet individuel de paramètres sélectionnés sur le signal HAADF dans des conditions standardisées et également à la compréhension de la nature du contraste HAADF, qui s'est par ailleurs révélé être autant dépendant de la différence de masses volumiques des phases d'un échantillon que des numéros atomiques de ses éléments constitutants. Les limitations techniques inhérentes à l'utilisation d'un programme externe pour ces études tel que CASINO ont toutefois impliqué une restriction de la gamme des paramètres qui purent être variés dans les simulations, limitant ainsi la variété et la complétion des résultats acquis. Entre autres, le recours à une plage restreinte de numéros atomiques limitait l'interprétation du signal HAADF en fonction de  $Z$  en ne générant qu'un portrait incomplet de l'évolution du signal avec  $Z$  pour une combinaison donnée de paramètres opérationnels. La variation individuelle de chacun des paramètres autour des valeurs standardisées empêcha par ailleurs l'obtention d'informations concernant l'effet de la combinaison des paramètres sur le signal HAADF. Finalement, les résultats obtenus au chapitre 4 ont mis en lumière la variation erratique du signal HAADF en fonction du numéro atomique et des paramètres opérationnels lorsqu'ils sont variés individuellement. Cette variation, qu'on ne saurait aisément interpréter, doit à cette fin être entièrement calculée.

C'est pour parvenir à la génération d'une cartographie complète du signal HAADF en fonction des paramètres opérationnels que le programme MatSTEM a été développé. Par cartographie complète, on entend l'établissement d'une base de données qui contienne le signal reçu par un détecteur HAADF et exprimé en pourcentage des électrons primaires du faisceau pour toutes les combinaisons de paramètres opérationnels, pour tous les éléments et pour une sélection représentative de composés. Cette base de données a été construite dans le but premier de satisfaire aux objectifs énoncés à l'introduction. Nous avons par ailleurs développé différents programmes destinés à traiter cette base de données afin d'y ressortir les informations désirées. Par exemple, un script Matlab a été développé pour parcourir la base de données et extraire les combinaisons de paramètres opérationnels qui maximisent le contraste entre deux composés différents.

Afin d'assurer une continuité à la suite des résultats exposés précédemment, le présent chapitre contiendra la poursuite des études incomplètes du chapitre 4. Le développement du programme sera traité en premier lieu, ainsi que son algorithme et les équations importantes qui s'y exécutent. L'étude de l'effet des paramètres sélectionnés de la section 4.1 sera poursuivie, complétée et les résultats et conclusions obtenus avec CASINO et MatSTEM seront comparées. L'optimisation des paramètres opérationnels pour l'observation de précipités de  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , de  $\text{MgZn}$  et de  $\text{MgZn}_2$  dans l'aluminium sera finalement présentée, avec des exemples de cartographies à l'appui.

## 5.1 Développement du simulateur

Le simulateur MatSTEM est un programme de simulation de la diffusion incohérente des électrons dans la matière – c'est-à-dire, avec l'approximation d'un effet négligeable de l'organisation cristalline des atomes en son sein – que nous avons développé sous le langage Matlab dans le cadre de ce projet. L'algorithme du programme est basé sur le modèle des collisions uniques<sup>1</sup> (Bishop, 1965 ; Murata et al., 1971) et les sections efficaces d'interactions élastiques utilisées pour toutes les interactions élastiques sont celles de la base de données développée par (Salvat et al., 2005). Les collisions inélastiques ne sont quant à elles pas directement calculées lors de la simulation. Les angles de déviation qui en résultent sont habituellement considérés comme négligeables (Drouin, Hovington, & Gauvin, 2006) et leurs effets sont plutôt modélisés comme étant distribués de manière homogène parmi toutes les trajectoires des électrons dans l'échantillon. La manifestation physique des collisions inélastiques est modélisée comme une perte d'énergie qu'un électron subit en se déplaçant dans la matière, perte que l'on calcule à partir du pouvoir d'arrêt  $\frac{dE}{dx}$  de l'échantillon sur l'électron, avec par exemple l'équation de Bethe (équation 2.13). Le pouvoir d'arrêt regroupe donc la perte d'énergie qui résulte de l'ensemble des collisions inélastiques qu'un électron subit en se déplaçant dans la matière.

### 5.1.1 Algorithme principal de la simulation

L'algorithme principal de la simulation correspond aux étapes qui sont incluses dans la boucle *parfor* de l'organigramme de la 5.1. Cet algorithme est la section du programme dans laquelle tous les calculs physiques sont effectués, soit donc la simulation d'une trajectoire d'un électron comme le présente l'organigramme de la figure 5.2. Il contient deux boucles principales. La première contient la seconde et s'emploie à itérer le calcul des trajectoires individuelles. C'est donc une boucle *for* dont la variable itérée va de 1 à N, N étant le nombre maximal

---

1. Notre traduction de «single scattering model»

préalablement défini d'électrons à simuler. À chaque itération de la boucle *for*, un nouvel électron est donc «lancé» dans l'échantillon, les paramètres initiaux de ses vecteurs (position, orientation et énergie) étant ici réinitialisés. Un souci de précision dans les résultats des simulations Monte Carlo peut s'avérer coûteux en temps d'exécution avec la méthode des trajectoires individuellement calculées dans une boucle *for*. L'optimisation de l'utilisation du processeur de l'ordinateur à l'aide de la librairie «Parallel Computing» de Matlab pour ces tâches est, par ce fait, incontournable. L'ensemble du code et des variables contenus dans la boucle *for* a donc été adapté à la mise en parallèle du calcul des trajectoires individuelles à travers tous les cœurs d'un processeur d'ordinateur. En toute rigueur, la boucle *for* devient alors une boucle *parfor*.

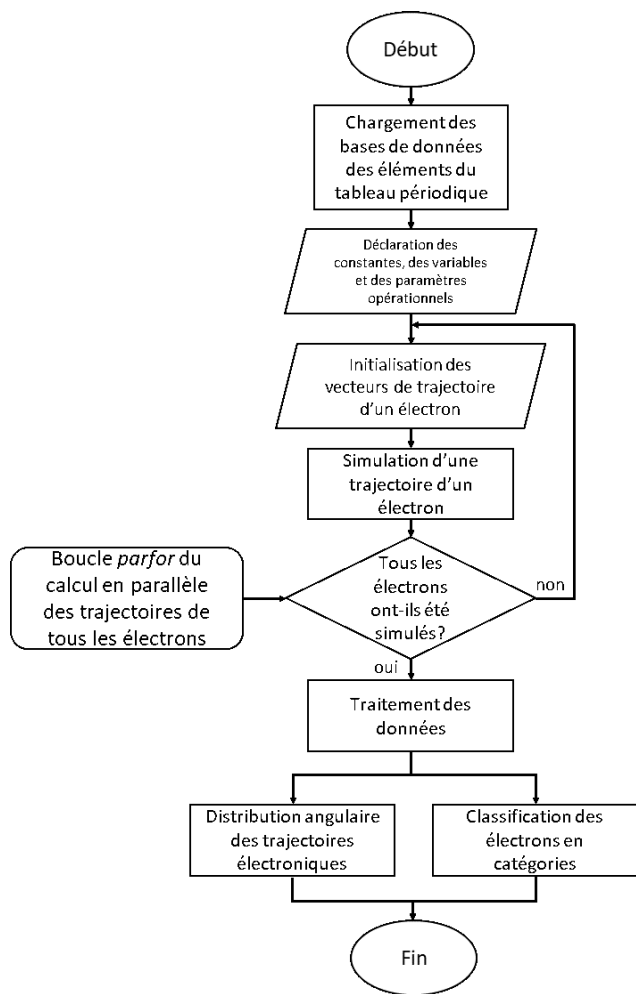


Figure 5.1 Organigramme de simulation MatSTEM

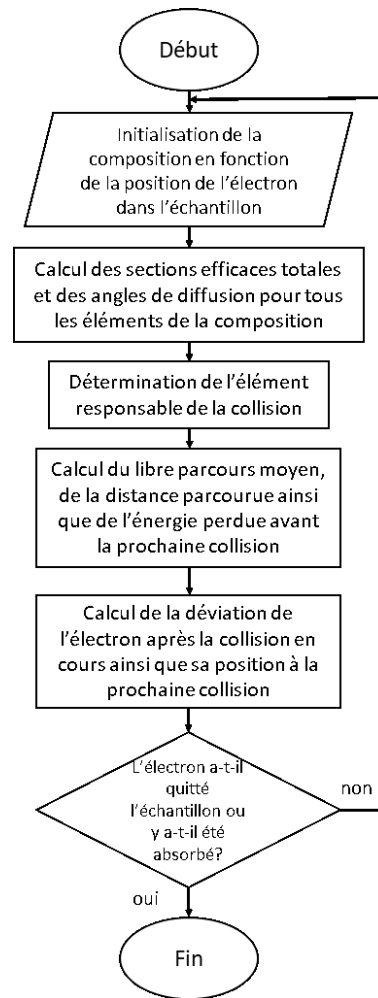


Figure 5.2 Organigramme de l'étape de la simulation de la trajectoire d'un électron

La seconde boucle, contenue et adaptée dans la boucle *parfor*, s'exécute avec l'instruction

while et sert à itérer le calcul de l'effet des collisions qu'un électron subit le long de son parcours, tant qu'il est dans l'échantillon ou encore que son énergie cinétique est supérieure à 0 eV.

Le système d'axe utilisé dans ces calculs qui suivent correspond à la base orthonormée  $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$  et le vecteur  $\hat{z}$  est parallèle à l'axe optique du microscope. Le plan formé par les vecteurs  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  et  $\hat{z}$  est donc perpendiculaire à l'axe optique du microscope et parallèle à la surface d'un échantillon plat sans inclinaison. L'échantillon et le faisceau sont centrés à l'origine (0,0,0) et la surface supérieure de l'échantillon (entrée de la lame mince) est positionné à l'origine.

#### 5.1.1.1 Initialisation d'un électron

Au début de la boucle *parfor*, un nouvel électron d'énergie cinétique  $E_0$  est créé et ses vecteurs de position  $\vec{p}$  et d'orientation  $\hat{r}$  sont initialisés. Dans le système de notation ici utilisé, l'accentuation circonflexe ( $\hat{v}$ ) correspond à un vecteur unitaire alors que l'accentuation flèche ( $\vec{v}$ ) correspond à un vecteur quelconque. Le vecteur position est un vecteur quelconque et le vecteur d'orientation est un vecteur unitaire de cosinus directeurs.

L'initialisation de la position des électrons dépend de la distribution spatiale des électrons dans le point de balayage de forme circulaire. En première approximation, la distribution est considérée comme uniforme. Mais on rapporte que la distribution spatiale normale est plus fidèle à la réalité (Hovington et al., 2006). Dans nos calculs, la position initiale des électrons est donc :

$$\begin{aligned} p_x &= \frac{D}{2} \cos(2\pi R_p) \\ p_y &= \frac{D}{2} \sin(2\pi R_p) \\ p_z &= 0 \end{aligned} \tag{5.1}$$

avec  $R_p$  un nombre aléatoire compris entre 0 et 1.  $D$  correspond au diamètre du point circulaire de balayage.

L'initialisation de l'orientation des électrons est dépendante de l'angle de convergence  $\alpha$ . En coordonnées sphériques par rapport à l'origine, cet angle correspond à un angle polaire par rapport à l'axe  $z$  et la composante ( $r_z$ ) du vecteur  $r$  en est entièrement dépendante. Les vecteurs  $\vec{r}_x$  et  $\vec{r}_y$  sont quant à eux dépendant de l'angle polaire  $\alpha$  ainsi que de l'angle azimutal  $\beta$ . On peut considérer que les électrons qui composent un faisceau convergent ont des angles polaires et azimutaux uniformément distribués entre respectivement 0 et  $\alpha$  et 0 et  $2\pi$ . Ainsi,

les composantes  $r_x$ ,  $r_y$ , et  $r_z$  peuvent être exprimées ainsi :

$$\begin{aligned} r_x &= \sqrt{1 - \cos(\alpha R_\alpha)} \cos(2\pi R_\beta) \\ r_y &= \sqrt{1 - \cos(\alpha R_\alpha)} \sin(2\pi R_\beta) \\ r_z &= \cos(\alpha R_\alpha) \end{aligned} \tag{5.2}$$

avec  $R_\alpha$  et  $R_\beta$  deux nombres aléatoires compris entre 0 et 1 qui sont calculés indépendamment.

À la suite de l'application des équations 5.1 et 5.2 et de l'intégration de leurs résultats dans des vecteurs de données pour un traitement ultérieur, l'électron est initialisé et sa première collision peut être calculée.

#### 5.1.1.2 Modélisation des interactions

La boucle *while* vérifie que l'électron est dans l'échantillon, soit donc en vérifiant la condition  $0 < p_z < t$  avec  $t$ , l'épaisseur de la lame mince. Dans le cas échéant, une interaction, une déviation et un déplacement subséquent seront calculés, si l'électron a assez d'énergie pour poursuivre sa trajectoire.

Une routine optionnelle est implémentée à cette étape pour prendre compte de la présence d'un précipité dans la matrice en vérifiant si l'électron s'y trouve. Si les paramètres  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$  de l'électron sont inclus dans les bornes définies par les paramètres géométriques et la forme du précipité, l'électron est dans le précipité et ce sera sa composition qui sera considérée dans les calculs subséquents. Sinon, ce sera la composition de la matrice qui sera utilisée.

##### 5.1.1.2.1 Traitement des sections efficaces et calcul des angles de déviation

La composition déterminée, la fonction *fDCS* est appelée pour fouiller une banque de données préalablement créée et adaptée à MatSTEM afin d'en ressortir les sections efficaces totales et un angle de déviation pour chaque élément chimique de la composition, à partir de leurs sections efficaces différentielles respectives. La fonction *fDCS* prend en entrée un nombre aléatoire entre 0 et 1, l'énergie cinétique de l'électron ainsi que le numéro atomique de l'atome qui fait diffuser l'électron.

La banque de données de section efficaces différentielles d'interactions élastiques adaptée à MatSTEM est un tenseur d'ordre 3 aux dimensions  $606 \times 50 \times 90$ . Elle contient les valeurs de section efficace différentielle correspondant à 606 incréments d'angles entre 0 et  $\pi$  pour 50 valeurs d'énergie cinétique d'électrons pour tous les éléments du tableau périodique allant du lithium à l'uranium, inclusivement (90 éléments). Les bonds entre les valeurs d'énergie

incluses dans la banque de donnée sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 5.1 Incréments entre les valeurs d'énergie de la banque de données de *fDCS*

Intervallés d'énergie (keV)	Nombre d'éléments par intervalle
[0.05 , 0.1[	2
[0.1 , 2]	20
]2 , 30]	28

Ainsi, pour une énergie  $E_0$  et un  $Z$  donnés, la fonction *fDCS* extrait un vecteur de données contenant 606 valeurs de  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  associées à 606 valeurs de  $\theta$ , soit donc la fonction de la section efficace différentielle d'interaction élastique de l'élément  $Z$  à une énergie  $E_0$  d'un électron. En premier lieu, la section efficace totale d'interaction élastique est calculée comme suit :

$$\sigma_T = \int_0^\pi \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin \theta d\theta \quad (5.3)$$

qui n'est autre chose que l'intégrale en coordonnées polaires de  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  sur tout son domaine. On procède ensuite tel qu'il a été décrit à la section 2.1.1.1 avec l'équation 2.2 :

$$R_1(\theta_i) = \frac{\int_0^{\theta_i} \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin \theta d\theta}{\sigma_T} \quad (5.4)$$

et ensuite on cumule les  $R(\theta_i)$  de 0 à  $\pi$  pour ainsi calculer la fonction de répartition de probabilité de l'angle de déviation. La fonction *fDCS* trouve alors la valeur de l'angle  $\theta$  qui correspond au nombre aléatoire  $R_1$  dans la fonction de répartition précédemment calculée. Cet angle est l'angle polaire de déviation qui est donné par la fonction *fDCS*.

Or, plus souvent qu'autrement, les valeurs d'énergie et de  $R$  qui sont fournies à la fonction *fDCS* ne sont pas égales aux valeurs discrètes qui sont présentes dans sa banque de données. Afin d'éviter l'imprécision numérique engendrée par une simple approximation du plus proche voisin, un double algorithme d'interpolation s'est imposé pour calculer l'angle de diffusion associé à une énergie et un  $R$  non-tabulés. Les équations de ces interpolations sont celles proposées par l'article de Drouin, Hovington, & Gauvin (2006).

Finalement, on peut calculer l'angle azimutal  $\phi$  de l'interaction élastique, qui est équiprobable de 0 à  $2\pi$  à l'aide d'un nombre aléatoire  $R_\phi$  entre 0 et 1 tel que :

$$\phi = 2\pi R_\phi \quad (5.5)$$

#### 5.1.1.2.2 Poursuite de la trajectoire, interaction et déviation

L'élément à l'origine de l'interaction doit ensuite être déterminé, si l'échantillon en contient plusieurs. On établit donc une fonction de répartition de la probabilité qu'il y ait une interaction avec chacun des éléments à partir de leurs sections efficaces totales d'interaction élastique et leur proportion atomique tel que :

$$R_{2,j} = \frac{f_j \sigma_{T,j}}{\sum_i f_i \sigma_{T,i}} \quad (5.6)$$

Comme précédemment avec les sections efficaces différentielles, le cumul des  $R_{2,j}$  pour chaque élément  $j$  donne la fonction de répartition de probabilité des éléments qui composent l'échantillon. Une valeur  $R_2$  donnée entre 0 et 1 peut donc être associée à un élément  $j$  à partir de cette fonction, c'est ainsi que l'on détermine quel est l'élément responsable de l'interaction et donc lequel des angles de déviation calculés précédemment sera celui qui sera utilisé pour le calcul de la trajectoire suivante.

Conformément à ce qui a été énoncé à la section 2.2.2.3, la modélisation probabiliste du nombre d'interactions que subit un électron dans un échantillon peut être faite à l'aide d'une loi de Poisson de paramètres  $\frac{L}{\lambda}$  avec  $\lambda$  le libre parcours moyen et  $L$  une distance parcourue. La probabilité qu'un électron subisse  $k$  collisions sur une distance  $L$  parcourue s'exprime :

$$p(k) = \left(\frac{L}{\lambda}\right)^k \frac{e^{-\frac{L}{\lambda}}}{k!} \quad (5.7)$$

Pour une collision sur la distance  $L$ , cette équation devient :

$$p(1) = \frac{L e^{-\frac{L}{\lambda}}}{\lambda} \quad (5.8)$$

on peut réorganiser cette équation et poser  $p(1)\frac{L}{\lambda} = R_3$  afin d'exprimer la longueur  $L$  parcourue par un électron avant de subir une collision. On obtient :

$$L = -\lambda \ln(R_3) \quad (5.9)$$



Où  $R_3$  est un nombre aléatoire entre 0 et 1. Le libre parcours moyen de l'électron dans l'échantillon peut être calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$\lambda = \frac{10^2 1 \sum_{i=1}^n C_i A_i}{N_a \rho \sum_{i=1}^n f_i \sigma_{T,i}} \quad (5.10)$$

où  $C_i$  est la proportion massique de l'élément  $i$ ,  $A_i$  sa masse molaire et  $N_a$  et  $\rho$  sont respectivement le nombre d'Avogadro et la masse volumique du composé.  $n$  correspond au nombre d'éléments que contient ce composé. L'équation 5.10 est substituée dans l'équation 5.9 et, avec la génération d'un nombre aléatoire  $R_3$ , la longueur d'une trajectoire linéaire qu'un électron parcourt avant une collision est calculée.

Le taux de variation de l'énergie par rapport à la distance parcourue des électrons utilisé dans ce programme est une variante empirique de l'équation de Bethe proposée par Joy & Luo (1989) qui montre un comportement plus fidèle aux données expérimentales lorsque l'électron a une faible énergie cinétique :

$$\frac{dE}{dx} = -78.5 \frac{Z\rho}{A E_m} \ln \left( 1.166 \frac{E_m + J (0.7344 Z^{0.037})}{J} \right) \quad (5.11)$$

en eV/nm et avec

$$J = \begin{cases} 11.5 Z 10^{-3} & \text{si } Z < 13 \\ (9.76 Z + 58.5 Z^{-0.19}) 10^{-3} & \text{si } Z \geq 13 \end{cases} \quad (5.12)$$

L'énergie de l'électron après cette collision peut alors être calculée comme suit :

$$E_{m+1} = E_m + L \frac{dE}{dx} \quad (5.13)$$

avec  $L$  calculé avec l'équation 5.9. Le calcul de la déviation occasionnée par cette collision peut alors être effectué sur le vecteur  $\hat{r}$ . Pour ce faire, on doit trouver la relation entre les cosinus directeurs qui composent le vecteur  $\hat{r}_{i+1}$  avec ceux du vecteur  $\hat{r}_i$  ainsi que les angles polaire et azimutal de déviation  $\theta$  et  $\phi$ . Ces relations s'expriment :

$$\begin{aligned}
r_{x,i+1} &= r_{i,x} \cos \theta - \sin \theta \frac{r_{i,z} \cos \phi + r_{i,x} r_{i,y} \sin \phi}{\sqrt{r_{i,x}^2 + r_{i,z}^2}} \\
r_{y,i+1} &= r_{i,y} \cos \theta + \sin \theta \sin \phi \sqrt{r_{i,x}^2 + r_{i,z}^2} \\
r_{z,i+1} &= r_{i,z} \cos \theta - \sin \theta \frac{r_{i,x} \cos \phi + r_{i,y} r_{i,z} \sin \phi}{\sqrt{r_{i,x}^2 + r_{i,z}^2}}
\end{aligned} \tag{5.14}$$

et respectent la condition du vecteur unitaire :

$$\sqrt{r_{x,i+1}^2 + r_{y,i+1}^2 + r_{z,i+1}^2} = 1 \tag{5.15}$$

pour toutes les valeurs des angles  $\theta$ ,  $\phi$  et pour tous vecteurs  $\hat{r}_i$  unitaires.

La position  $\hat{p}_{i+1}$  de l'électron à la prochaine collision est finalement calculée :

$$\begin{aligned}
p_{x,i+1} &= p_{x,i} + Lr_{x,i+1} \\
p_{y,i+1} &= p_{y,i} + Lr_{y,i+1} \\
p_{z,i+1} &= p_{z,i} + Lr_{z,i+1}
\end{aligned} \tag{5.16}$$

L'électron simulé est alors en position  $\vec{p}_{i+1}$ , orienté vers une direction  $\hat{r}_{i+1}$  avec une énergie cinétique  $E_{m+1}$ . La boucle *while* réitère ensuite les précédents calculs en vérifiant tout d'abord que l'électron n'a pas été absorbé ou quitté l'échantillon.

La position et l'orientation finale de l'électron sont enregistrées lorsque la vérification faite par la boucle *while* conclu sur la fin de la trajectoire de l'électron.

### 5.1.2 Traitement des données

Dès le moment où les trajectoires de chacun des  $N$  électrons ont été calculées au sein de la boucle *parfor*, les simulations prennent fin et le traitement des données s'initie. Pour cette étape, six vecteurs de données sont conservés, soit les valeurs des positions et orientations finales de chacun des électrons simulés précédemment. C'est de ces données que l'on peut extraire toutes les informations relatives à la diffusion des électrons. Pour une distance de détection donnée, on peut prolonger les positions en  $x$ ,  $y$  et  $z$  des électrons transmis (électrons dont  $p_z > t$ ) pour connaître à quelle distance de l'axe optique du microscope ils atteignent le détecteur. Cette distance s'exprime :

$$p_{xy} = \sqrt{\left(r_x \frac{DD - p_z}{r_z}\right)^2 + \left(r_y \frac{DD - p_z}{r_z}\right)^2} \quad (5.17)$$

où  $DD$  est la distance entre l'échantillon et le détecteur.

#### 5.1.2.1 Classification des électrons

Un électron absorbé respectera la condition  $0 \leq p_z \leq t$  et un électron rétrodiffusé respectera les condition  $r_z < 0$  et  $p_z < 0$ .

Un électron non-absorbé et non-rétrodiffusé (transmis) sera donc catégorisé selon les conditions suivantes :

$$\begin{aligned} r \leq p_{xy} \leq R & \quad \text{Détecté} \\ p_{xy} < r & \quad \text{Trou} \\ p_{xy} > R & \quad \text{Extérieur} \end{aligned} \quad (5.18)$$

avec  $r$  et  $R$  les rayons interne et externe du détecteur HAADF, respectivement. Le reste des catégories sont construites en posant les conditions appropriées.

#### 5.1.2.2 Construction de la distribution angulaire des trajectoires électroniques

On peut aussi utiliser les données de  $p_{xy}$  pour calculer les angles finaux des trajectoires des électrons à la sortie de la lame mince afin d'en établir la distribution :

$$\theta = \arctan\left(\frac{r_{xy}}{r_z DD}\right). \quad (5.19)$$

## 5.2 Création de la base de données MatSTEM HAADF

La base de données MatSTEM HAADF est composée de valeurs en pourcentage du signal d'électrons dans l'une des 5 catégories (rétrodiffusé, absorbé, trou du détecteur, détecteur, extérieur du détecteur) par rapport au nombre total d'électrons simulés lors d'une simulation individuelle, pour une combinaison des paramètres opérationnels  $E_0$ ,  $t$  et  $DD$  et pour une lame mince d'un élément pur. Cette base de données comprend donc 5 dimensions et sa taille est  $79 \times 6 \times 8 \times 32 \times 5$  pour un total de 606720 données. Le tableau 5.2 présente en détail les paramètres variés qui constitue la base de données. En particulier, on peut y voir que les éléments du tableau périodique compris entre le lithium et l'uranium n'ont pas tous été simulés. En effet, l'azote, l'oxygène, le fluor, le chlore ainsi que les gaz inertes ont été retirés

des analyses car ils ne se présentent jamais à l'état solide en élément pur (sauf sous des conditions extrêmes pour certains éléments). Ces éléments ne peuvent donc pas constituer d'échantillons que l'on peut observer en STEM.

La figure 5.3 présente l'organigramme de la routine programmée sous Matlab qui, pour toutes les combinaisons des paramètres susmentionnés, exécute le programme MatSTEM afin d'en ressortir les proportions des électrons dans chaque catégorie et ainsi construire la banque de données MatSTEM HAADF pour les éléments purs. De prime abord, les paramètres à simuler sont initialisés et listés en tant que vecteurs associés à chacun des paramètres opérationnels. L'énergie est en premier lieu initialisée, suivie de l'épaisseur et de la composition chimique. Pour une énergie donnée contenue dans la liste, une épaisseur est sélectionnée et des simulations sont alors exécutées pour tous les éléments chimiques à simuler. Tous les éléments chimiques simulés, une nouvelle épaisseur est sélectionnée et tous les éléments chimiques seront simulés pour cette épaisseur, encore avec l'énergie initiale. Cette routine se répète pour toutes les valeurs d'épaisseurs contenues dans le vecteur d'épaisseurs, simulant tous les éléments pour toutes les épaisseurs à une énergie donnée. Ces simulations terminées, le programme passe à la valeur d'énergie suivante et les simulations pour tous les éléments pour toutes les épaisseurs à cette énergie s'exécutent. Le programme procède ainsi jusqu'à ce que ces lots de simulations soient exécutés pour toutes les valeurs d'énergies à simuler.

Tableau 5.2 Informations sur les variables de la base de données MatSTEM HAADF

Dimension	Plage de variation	Taille de la plage
Élément (Z)	[3,92] sauf {7,8,9,10,17,18,36,54,86,88}	79
Énergie cinétique ( $E_0$ )	{5, 10, 15, 20, 25, 30} keV	6
Épaisseur de l'échantillon ( $t$ )	{20, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300} nm	8
Distance de détection ( $DD$ )	[0.25, 8] mm par incrément de 0.25 mm	32
Catégories d'électrons	{rétrodiffusés, absorbés, trou du détecteur, détecteur, extérieur du détecteur}	5

La distance de détection est comprise comme un paramètre à part car son effet n'intervient que lors de l'étape de classification des électrons, soit à la fin d'une simulation. Une routine est donc implémentée dans le simulateur MatSTEM afin de calculer la proportion des électrons dans le trou du détecteur, à l'extérieur du détecteur ou sur le détecteur pour toutes les valeurs de  $DD$  du vecteur correspondant. À la fin du programme, on obtient un tenseur d'ordre 5 construit selon la gamme de paramètres initialisés.

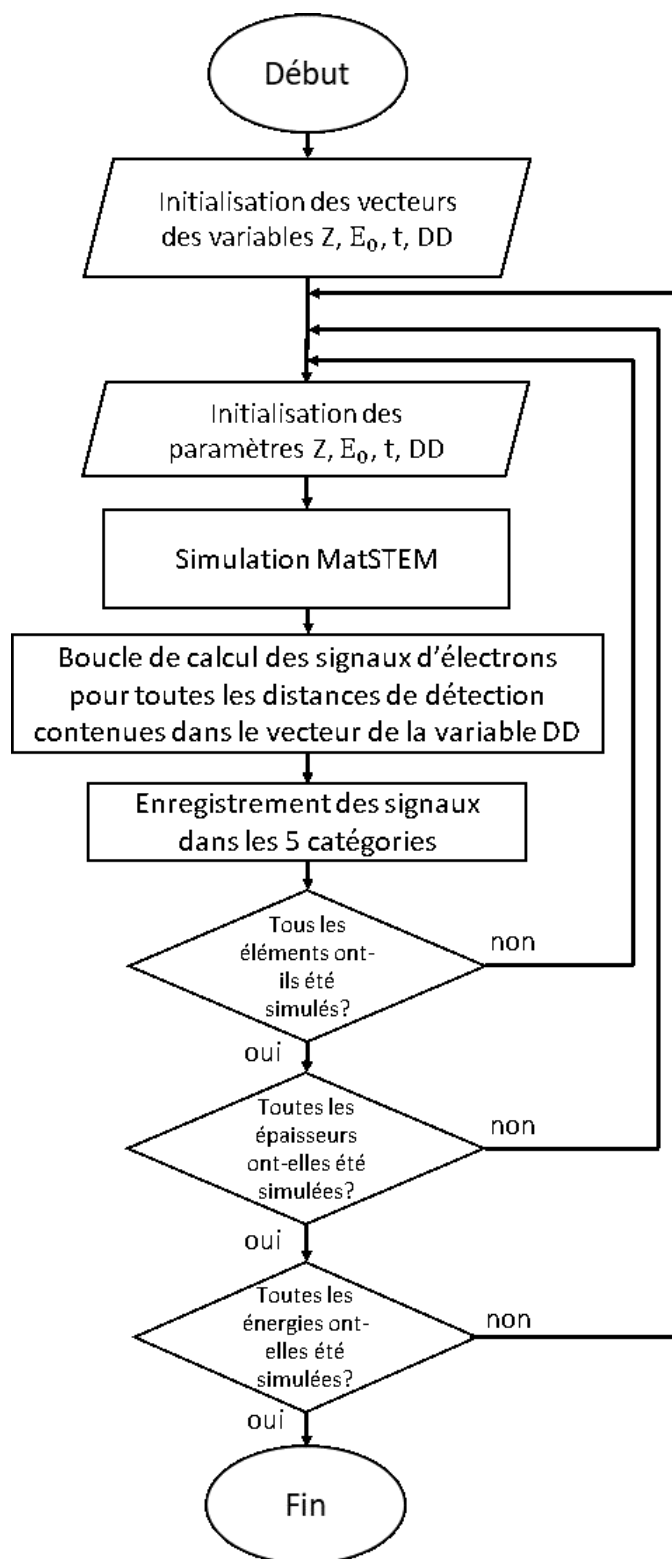


Figure 5.3 Organigramme de la routine de génération de la banque de données MatSTEM HAADF

## 5.3 Étude de l'effet de paramètres sélectionnés

Comme il a été dit précédemment, la base de données MatSTEM peut être utilisée pour générer des courbes de la variation du signal d'électron dans toutes les catégories en fonction de  $Z$  pour presque tout le tableau périodique, avec toutes les combinaisons possibles des paramètres opérationnels simulés. Un souci de validation des résultats précédents nous impose toutefois d'explorer en finesse les avenues déjà empruntées avec d'anciens outils dans le chapitre 4, cette fois à l'aide de MatSTEM. Les mêmes paramètres qu'à la section 4.1 seront donc «variés» et les mêmes graphiques de l'évolution du signal en fonction de  $Z$  seront présentés à l'exception près d'une plage de  $Z$  beaucoup plus grande, soit celle définie à la section 4.1.2.1.

### 5.3.1 Effet de l'épaisseur de la lame mince

La figure 5.4 présente des courbes équivalentes aux courbes des figures 4.2, 4.3, et 4.5 mais pour une sélection beaucoup plus large d'éléments simulés. En comparant les courbes obtenues avec MatSTEM avec celles obtenues avec CASINO à la section 4.1.1, on remarque d'emblée que le traçage du signal HAADF en fonction du numéro atomique pour seulement 5 éléments est loin de fournir une vision juste de la détection HAADF. Il y a en effet des régions de variation monotone du signal en fonction de  $Z$ , mais ces régions sont nombreuses et ne sont évidemment pas celles qui ont été identifiées au chapitre 4. L'allure des courbes est en fait très proche de celle de la courbe de la masse volumique en fonction de  $Z$  présentée à l'annexe A. La courbe du signal HAADF de la figure 5.4 montre en effet la même périodicité que celle de la courbe de la figure A. Il est donc clair que le signal HAADF, sous les conditions opérationnelles considérées, est dominé par la masse volumique. La linéarité la plus manifeste du signal HAADF avec  $Z$  est d'ailleurs celle des lanthanides ( $Z$  entre 57 et 71), dont la masse volumique est linéaire avec  $Z$  (sauf l'euprécium et l'ytterbium), qui manifestent cette linéarité peu importe les paramètres opérationnels utilisés.

Conformément aux conclusions énoncées au chapitre 4, l'intensité générale du signal HAADF est plus faible à de plus faibles épaisseurs qu'à des épaisseurs plus élevées. Toutefois, on peut remarquer une diminution considérable du contraste entre certains éléments à épaisseur élevée. À 200 nm, par exemple, les éléments compris entre le vanadium et le sélénium, le zirconium et l'iode, le lanthane et le lutécium ainsi que le mercure et le thorium, montrent un contraste HAADF presque nul alors qu'à 50 nm, le signal HAADF se montre plus variable pour ces domaines de  $Z$  et une différenciation du vanadium et du cuivre, par exemple, peut être possible. Notons par ailleurs qu'à 100 nm, c'est toute la plage des éléments allant du lanthane à l'uranium qui montre un contraste faible, à l'exception de l'euprécium et de l'yt-

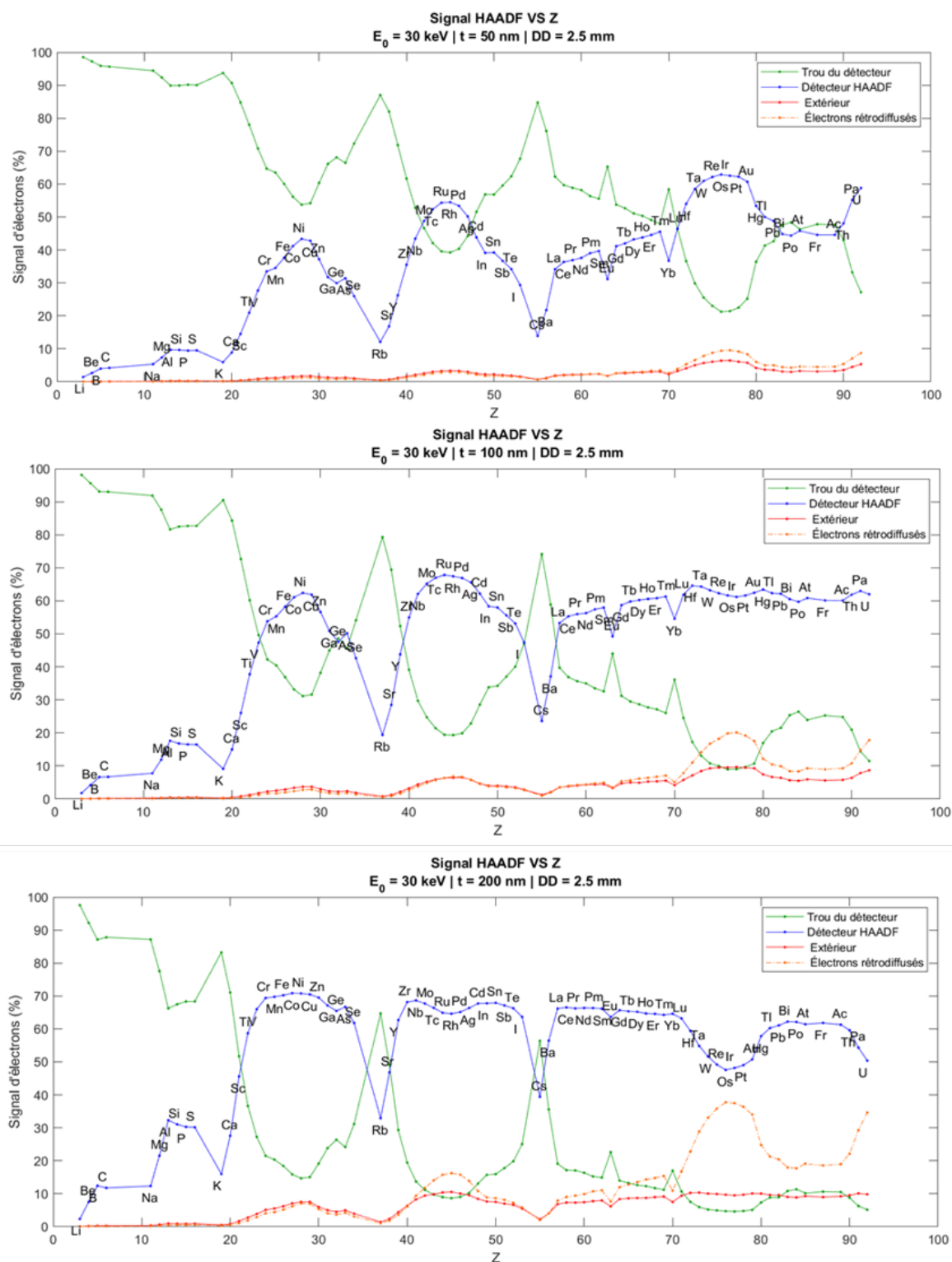


Figure 5.4 Pourcentage d'électrons dans chaque catégorie en fonction du numéro atomique calculé avec MatSTEM pour 3 épaisseurs différentes.

terbium. Seuls les éléments légers (du lithium au soufre) semblent bénéficier d'une épaisseur élevée, le contraste et le signal en étant positivement affecté.

Il semble donc que l'utilisation de lame mince d'épaisseur faible (sous 100 nm) soit optimale pour la plupart des compositions, sauf pour les compositions d'éléments légers. Bien entendu, cette conclusion s'applique seulement sur les résultats de cette étude qui se limite à la variation de l'épaisseur, les autres paramètres étant fixées aux valeurs du tableau 4.1.

On peut, par exemple, poser comme hypothèse qu'il soit possible d'augmenter le contraste en imagerie lors de l'observation d'un échantillon de composition à  $Z$  élevé et épaisseur élevée en diminuant la tension d'accélération des électrons. Cette possibilité sera abordée et éclairée dans la prochaine section qui traite de l'effet de la tension d'accélération sur le signal HAADF pour tout le domaine des  $Z$ .

### 5.3.2 Effet de la tension d'accélération

À la section 4.1.2, la principale conclusion quant à la faible tension d'accélération lors de l'observation d'une lame mince de 100 nm était l'allure erratique du signal HAADF par rapport à  $Z$ . Sur la figure 5.5, on peut en effet observer une allure «désordonnée» du signal HAADF qui semble s'être éloignée de la périodicité par laquelle il se présentait si fidèlement à la courbe de la figure de l'annexe A. Or, cette perte d'élégance des courbes ne suffit pas à rendre inutile l'observation d'une lame mince à une tension de 10 kV qui, au contraire, peut être mise à profit pour l'accentuation du contraste entre certains éléments (par exemple du lutétium au thallium) qui ne serait pas possible autrement avec une lame mince de 100 nm. La faible tension d'accélération de 10 kV a pour effet d'augmenter grandement le signal et le contraste pour les éléments légers et s'avère prometteur pour l'observation de beaucoup d'éléments du tableau périodique avec un contraste satisfaisant.



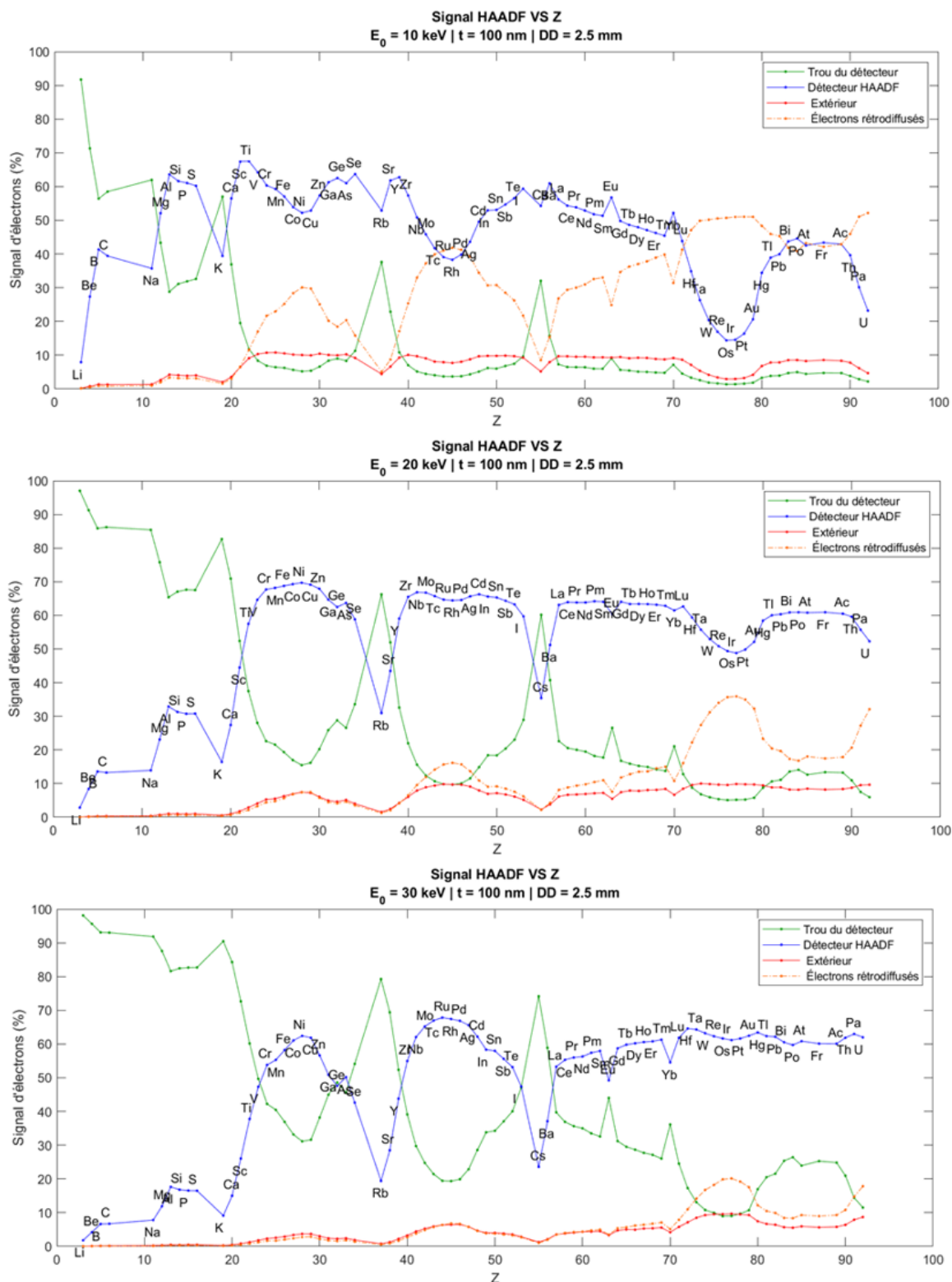


Figure 5.5 Pourcentage d'électrons dans chaque catégorie en fonction du numéro atomique calculé avec MatSTEM pour 3 énergies différentes

Le graphique correspondant à l'énergie de 20 keV de la figure 5.5 montre une allure intéressante : les courbes sont, à de minimes différences près, semblables à celles du graphique correspondant à une épaisseur de 200 nm de la figure 5.5. Il semble donc que l'effet sur le signal et le contraste HAADF soit le même que l'on diminue la tension d'accélération à 20 kV ou que l'on augmente l'épaisseur à 200 nm, à partir des paramètres standards. Ceci implique que le passage de 30 kV à 20 kV n'est pas particulièrement intéressant pour les observations puisque cette manœuvre engendre la détérioration du contraste (sauf pour les éléments légers). Le passage de 20 kV à 10 kV est toutefois beaucoup plus intéressant car il fait émerger un comportement nouveau du signal HAADF. La variation de la tension d'accélération avec de plus faibles incréments et même à partir de plus faibles valeurs que 10 kV est une avenue pertinente pour de futures études car d'une part, ce paramètre est directement accessible par un microscopiste lors des observations et d'autre part, les précédents résultats en présentent le potentiel quant à l'obtention de contrastes autrement inaccessibles entre des éléments et composés spécifiques.

### 5.3.3 Effet de la distance de détection

Comme il a été dit à la section 4.1.3, une très faible distance de détection ( $DD \leq 0.5$  mm) est peu intéressante pour les analyses HAADF car le signal est très faible, soit en deçà de 20% pour tous les éléments du tableau périodique composant un échantillon de 100 nm d'épaisseur, à 30 kV. Le contraste est lui aussi très faible, même pour les éléments lourds. Ces assertions sont visuellement corroborées par la figure 5.6a. En augmentant ensuite la distance de détection, on augmente le signal HAADF pour tout  $Z$  et on gagne un meilleur contraste. Toutefois, d'après les courbes présentées à la figure 5.6, le contraste entre les éléments situés aux maximums de la courbe du signal HAADF ( $Z \in [23, 34] \cup [40, 53] \cup [72, 80]$ ) semble être maximal à  $DD = 1.25$  mm, mais diminue avec des valeurs plus élevées de  $DD$ .

À  $DD = 3.75$  mm (figure 5.7), le signal HAADF prend la même forme qu'avec les combinaisons de paramètres expérimentaux  $(E_0, t, DD)$  suivants : (30 kV, 200 nm, 2.5 mm) et (20 kV, 100 nm, 2.5 mm), dont les courbes sont respectivement présentées aux figures 5.4c et 5.5b. Il y a donc une forme de la courbe du signal HAADF en fonction de  $Z$  qui soit commune à trois combinaisons différentes des paramètres opérationnels. Cette forme du signal HAADF par rapport à  $Z$  est particulière puisqu'elle donne un excellent contraste pour certains éléments alors qu'il en est différemment pour les autres. Sur la figure 5.7, on voit que les éléments allant du Zr à l'I sont indistinguables entre eux, il en va de même pour les lanthanides. Les éléments compris entre le V et le Zn présentent aussi un faible contraste. Cependant, les éléments légers et les éléments situés de part et d'autre des plateaux

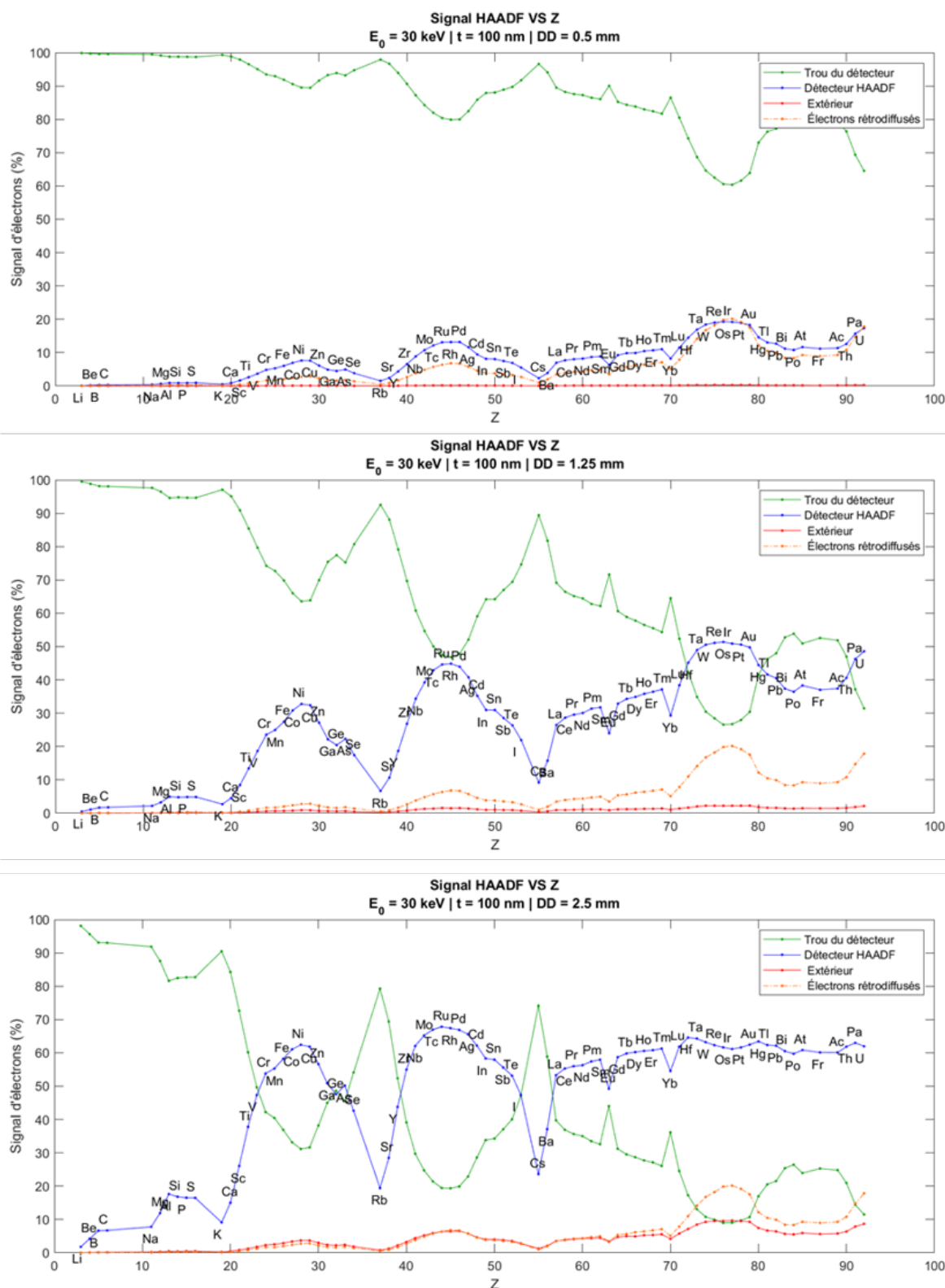


Figure 5.6 Pourcentage d'électrons dans chaque catégorie en fonction du numéro atomique calculé avec MatSTEM pour 3 distances de détection différentes.

périodiques du signal HAADF présentent un contraste élevé. Par exemple, le Ti, situé en amont du premier plateau, donne un signal de 56% alors que le V donne un signal de 67%, pour un contraste de 16%. Sur les plateaux, la différence de signal entre les éléments qui s’y trouvent ne dépasse pas 4% et dépasse rarement 2% pour des contrastes qui sont toujours sous 5%.

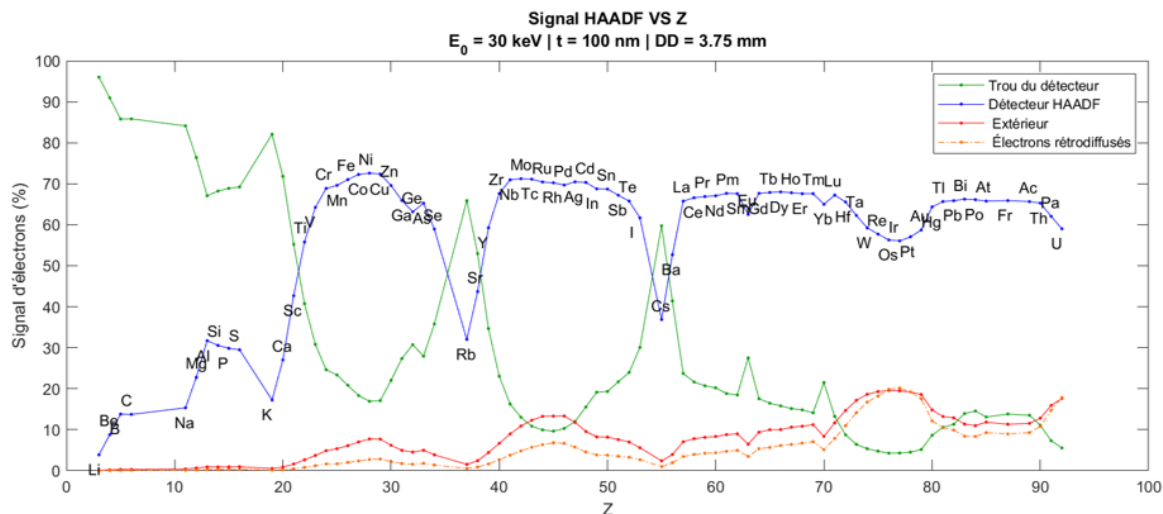


Figure 5.7 Pourcentage d'électrons dans chaque catégorie en fonction du numéro atomique calculé avec MatSTEM pour une distance de détection de 3.75 mm.

### 5.3.4 Discussion des études du signal en fonction de Z

#### 5.3.4.1 Utilisation pratique des résultats

Les résultats montrés par les courbes qui sont présentées à la précédente section ne sont pas indicatifs d'un contraste qui serait observé entre deux phases d'un échantillon réel. Ceci ne serait possible que dans le cas de l'observation d'un échantillon où chacune des phases le constituant serait composée d'un élément pur et contiendrait entièrement le faisceau d'électrons dans toute l'épaisseur de la lame mince. Les échantillons, en STEM, sont en effet typiquement constitués de plusieurs phases elles-mêmes composées de plusieurs éléments et dont la taille, la morphologie et la distribution dans le volume de l'échantillon varient, si bien que le faisceau n'y est que rarement entièrement contenu. On ne saurait donc pas faire usage concret des signaux tracés aux figures précédentes pour une observation typique. Par ailleurs, ces simulations n'ont pas visé à évaluer numériquement le signal HAADF qui résulterait de l'analyse d'un échantillon constitué de phases contenant plusieurs éléments à partir du signal HAADF de ses phases. Les résultats obtenus ont en fait révélé qu'il ne serait pas raisonnable, par exemple, de faire une simple moyenne des signaux HAADF, pondérée par la concentra-

tion atomique des éléments contenus dans un composés, pour déterminer numériquement le signal HAADF que l'on obtiendrait d'une analyse expérimentale de ce composé. La masse volumique s'est imposée comme un paramètre d'importance fondamentale dans la génération du signal HAADF, en plus du numéro atomique moyen de l'échantillon. La détermination analytique théorique du signal HAADF d'un composé devrait alors être faite à partir de la masse volumique de l'échantillon, et non seulement à partir d'une moyenne pondérée des signaux provenant de deux échantillons purs distincts sur la simple base de leurs numéros atomiques. De plus, les dépendances du signal HAADF avec  $Z$  et  $\rho$  ne sont pas linéaires et elles sont d'ailleurs grandement influencées par les angles de collection du détecteur par rapport à la distribution angulaire des électrons transmis. L'intégration de composés dans la banque de données MatSTEM est donc nécessaire pour la simulation d'échantillons réels, en plus de l'intégration de géométries et de précipités variés. Les prochaines sections se déploieront autour de ces considérations.

### 5.3.4.2 Contraste de masse volumique

Le traçage du signal HAADF en fonction du numéro atomique pour presque tous les éléments du tableau périodique a fait émerger le lien intrinsèque qui relie la distribution angulaire des électrons transmis par une lame mince à la masse volumique de l'échantillon. Loin de fournir un contraste dépendant en  $Z$ , la technique d'imagerie STEM MEB HAADF offre un signal pour lequel croissance et décroissance avec  $Z$  s'enchaînent d'après une périodicité fidèle à celle de la masse volumique telle que tracée à la figure de l'annexe A. Cette ressemblance ne concerne toutefois que l'allure de la courbe car on n'observe pas, dans le signal HAADF, la croissance générale de la courbe avec  $Z$  que l'on peut trouver chez la masse volumique ; le signal HAADF de l'osmium est loin d'être toujours plus élevé que le signal des autres éléments, contrairement à sa masse volumique. Il se pose que l'effet de la masse volumique, bien qu'il y ait couplage avec d'autres paramètres, n'est finalement dirigé que par la densité des atomes dans l'échantillon ( $\rho_a$ ). L'équation du libre parcours moyen (équation 2.5 de la section 2.1.1.1) manifeste en effet la seule intervention du paramètre  $\rho$  dans tous les calculs de la simulation, à l'exception du calcul du pouvoir d'arrêt de l'échantillon dans l'équation 5.11, dont l'impact n'est notable que pour des échantillons très épais et composés d'éléments lourds. Dans l'équation 2.5, la masse volumique est divisée par la masse atomique des atomes de l'échantillon. Cette division implique la normalisation de la masse volumique avec la masse atomique ; ce rapport correspond à la densité des atomes dans l'échantillon. Cette annulation des composantes massiques dans l'équation 2.5 engendre ainsi une relation inversement proportionnelle du libre parcours moyen avec la densité des atomes, sans égard à la masse de ces derniers. L'intervention du numéro atomique dans cette équation se fait donc

par le biais de la section efficace totale de diffusion élastique, dont les courbes en fonction de  $Z$  pour différentes énergies d'électrons primaires sont tracées à la figure de l'annexe B.

## 5.4 Optimisation des paramètres HAADF

À la suite des études menées à la section précédente, des simulations ont été exécutées afin d'ajouter à la banque de données MatSTEM HAADF les signaux HAADF de précipités contenant plus d'un élément au sein d'une matrice donnée. Les précipités simulés sont des précipités cubiques de  $50 \times 50 \times 50 \text{ nm}^3$  situés au centre de l'épaisseur de la lame mince.

Tableau 5.3 Maximisation du contraste HAADF entre un précipité cubique de  $\text{Mg}_2\text{Si}$  de 50 nm et la matrice d'aluminium avec les paramètres opérationnels pour 7 valeurs d'épaisseur différentes.

Différence de signal HAADF (% $\text{Mg}_2\text{Si}$ -%Al)	Contraste HAADF (%)	$E_0$ (keV)	$t$ (nm)	$DD$ (mm)
-5.019	10.95	5	50	1.25
-4.025	8.40	10	75	2
-3.666	8.35	10	100	1,5
-2.807	4.23	15	150	2
-2.039	3.47	30	200	4,5
-2.052	4.67	25	250	2.25
-1.791	3.34	30	300	3

Une routine a été programmée pour parcourir la banque de données MatSTEM HAADF et trouver, classer et afficher les combinaisons des paramètres opérationnels qui maximisent la différence de signal HAADF entre deux phases (éléments purs ou non). Cette routine est particulièrement pertinente pour l'identification des paramètres opérationnels optimaux pour l'observation d'un précipité au sein d'une matrice. Par exemple, les combinaisons des paramètres opérationnels  $E_0$  et  $DD$  qui maximisent le contraste entre le  $\text{Mg}_2\text{Si}$  et l'Al sont présentées, pour 7 épaisseurs différentes de la lame mince, au tableau 5.3. On peut y trouver que, pour ce précipité dans une matrice d'Al, le contraste maximal obtenu est inversement proportionnel à l'épaisseur de la lame mince. En effet, le contraste est maximisé si la lame mince est aussi épaisse que le précipité, en quel cas le signal du précipité n'est pas altéré par la matrice. La fabrication d'échantillons très minces permet donc d'obtenir un meilleur contraste du  $\text{Mg}_2\text{Si}$  avec l'Al, ce qui concorde avec les résultats présentés à la section 4.4.

Le contraste minimal (contraste nul) n'est toutefois pas absolument dépendant de l'épaisseur, conformément aux résultats précédents, puisqu'il peut être atteint avec plusieurs combinai-

sons différentes des paramètres opérationnels sans que celles-ci n'impliquent des épaisseurs élevées. Ceci est illustré par la figure 5.9 dans le cas du  $\text{Mg}_2\text{Si}$  dans l'Al, où les paramètres opérationnels sont combinés de façon que le contraste soit le plus faible possible. Par rapport à celle de la figure 5.8 (contraste = 10.95%), la cartographie de la figure 5.9 (contraste = 0.98%) a été prise pour une épaisseur d'échantillon de seulement 50 nm de plus et la distance de détection est presque le double. Le passage des conditions optimales d'opération aux plus mauvaises conditions peut donc être très rapide pour certaines combinaisons de phases. L'équilibre donnant un contraste maximal peut par ailleurs être encore plus précaire si l'épaisseur de l'échantillon varie beaucoup sur de faibles distances.

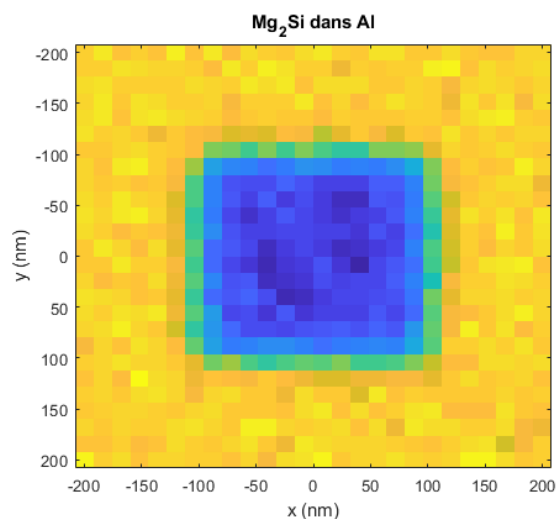


Figure 5.8 Cartographie d'un précipité de  $\text{Mg}_2\text{Si}$  dans l'Al  
 $E_0=10$  keV,  $t=100$  nm,  $DD=1.5$  mm

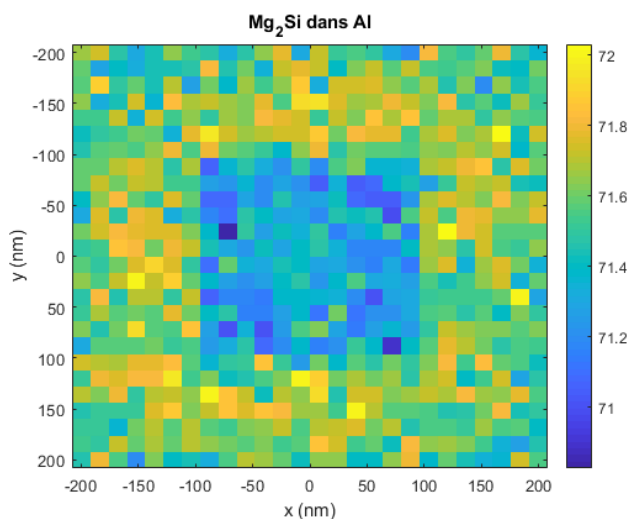


Figure 5.9 Cartographie d'un précipité de  $\text{Mg}_2\text{Si}$  dans l'Al  
 $E_0=10$  keV,  $t=150$  nm,  $DD=3.25$  mm

Les figures 5.10 et 5.11 présentent des cartographies d'un précipité de  $\text{MgZn}$  dans l'Al. Étant donné la forte différence de numéros atomiques et de densités entre ces deux phases, le contraste maximal est élevé (19%) et le contraste minimal ne peut être plus faible que 1.3%.

Aux figures 5.12 et 5.13 sont présentées les cartographies d'un précipité d' $\text{Ag}_3\text{Sn}$  dans une matrice d'Ag. La figure 5.12 présente un contraste très élevé (71%) alors qu'il est extrêmement faible dans d'autres conditions expérimentales (0%, figure 5.13). L'Ag étant près de 5 fois plus lourd et dense que l'Al, il génère par ailleurs un élargissement du faisceau beaucoup plus grand, c'est pourquoi on observe une perte de la résolution spatiale en imagerie. Les coins du précipité paraissent en effet arrondis et les interfaces entre le précipité et la matrice sont beaucoup moins bien définies dans la figure 5.12 que dans les précédentes cartographies. Cet effet de perte de résolution est amplifié par l'utilisation d'une faible énergie d'électrons (5

keV).

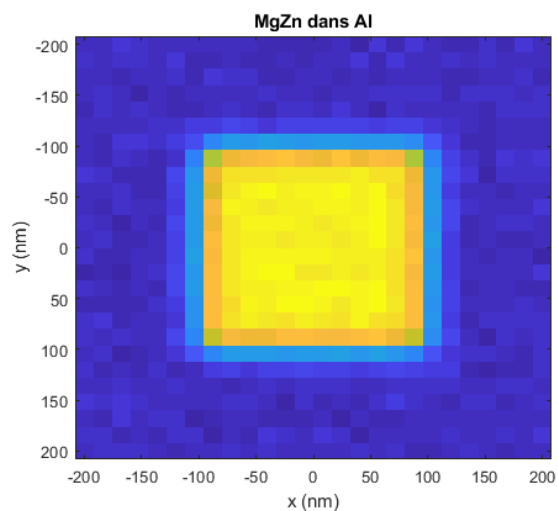


Figure 5.10 Cartographie d'un précipité de MgZn dans l'Al  
 $E_0=15$  keV,  $t=100$  nm,  $DD=2$  mm

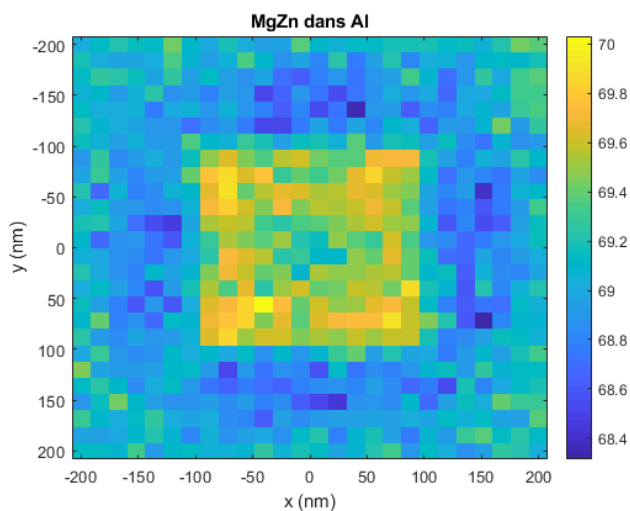


Figure 5.11 Cartographie d'un précipité de MgZn dans l'Al  
 $E_0=10$  keV,  $t=150$  nm,  $DD=2.5$  mm

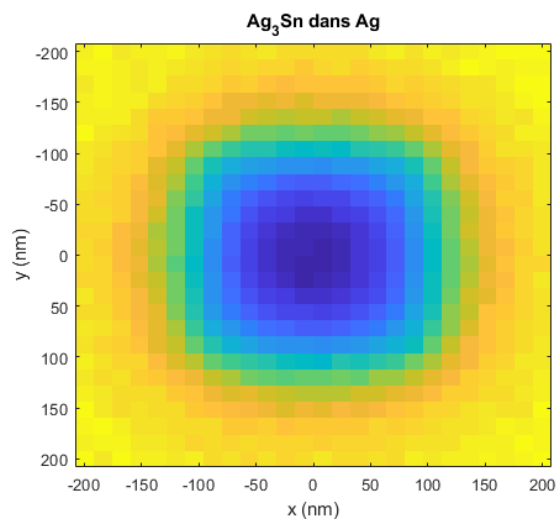


Figure 5.12 Cartographie d'un précipité de  $Ag_3Sn$  dans l'Ag  
 $E_0=5$  keV,  $t=75$  nm,  $DD=2.75$  mm

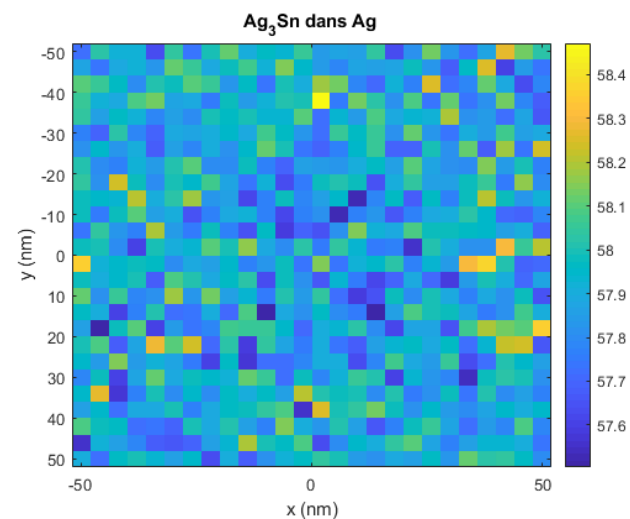


Figure 5.13 Cartographie d'un précipité de  $Ag_3Sn$  dans l'Ag  
 $E_0=15$  keV,  $t=100$  nm,  $DD=1.75$  mm



## CHAPITRE 6 TRAVAUX FUTURS

Les travaux réalisés et les résultats obtenus lors de cette recherche, bien que satisfaisants en eux-mêmes, ne gagneront leur pertinence complète qu’après leur concrétisation par le biais de moyens expérimentaux. D’autre part, la polyvalence et l’efficience du programme MatSTEM en font un outil au potentiel énorme dont il reste encore tant à exploiter. La technique STEM en MEB avec le détecteur HAADF réserve quant à elle des avenues dont l’exploration a été omise lors de ce travail de recherche.

Les futures tâches de ce projet sont présentées dans ce chapitre sous la forme d’une liste dont chacun des éléments est accompagné de la motivation et de la description du travail à accomplir.

- ❖ Validation expérimentale des simulations : mise en concordance du signal HAADF obtenu par simulation avec celui obtenu expérimentalement.

Avant que le programme MatSTEM puisse être utilisé officiellement comme un outil d’interprétation du contraste chimique au STEM, le potentiel révélateur du simulateur doit être validé expérimentalement avec des échantillons de référence. Le signal HAADF expérimental obtenu avec ces échantillons devra être comparé aux résultats des simulations et une analyse de la variance sera produite entre les résultats expérimentaux et de simulation. Le programme MatSTEM sera par la suite évalué en fonction de l’exactitude des valeurs de signal ainsi que l’exactitude de la variation du signal avec les paramètres opérationnels. Au besoin, des modifications seront apportées au simulateur afin que les résultats théoriques épousent le plus fidèlement possible la réalité.

- ❖ MatSTEM : implémentation de compositions chimiques et de géométries (sphériques, lamellaires, etc), de positions et de tailles variées de deuxième phase.

L’objectif principal de l’établissement de la banque de données MatSTEM HAADF a été de fournir un outil d’optimisation des paramètres opérationnels du MEB pour la maximisation du contraste entre deux phases. La complétude de la banque de données assure donc sa polyvalence ; elle doit être une cartographie du signal HAADF pour le plus de compositions possibles afin que l’observation de toutes les combinaisons de phases documentées puissent être analysées. L’effet important de la taille et la géométrie d’une phase contenue dans une autre dévoilé à la section 3.4, par ailleurs, doit être considéré. Des compositions chimiques seront donc implémentées dans le simulateur afin d’intégrer à la base de données la cartogra-

phie opérationnelle de ces phases et ainsi satisfaire les exigences en polyvalence de MatSTEM. La taille et la géométrie des précipités seront quant à eux être intégrés dans le simulateur MatSTEM aux fins des études subséquentes.

- ❖ Modélisation mathématique de l'effet de la taille d'un précipité dans une matrice sur la distribution angulaire des électrons transmis.

Dans une lame mince d'un matériau multiphasé, il arrive souvent qu'une seconde phase en présence dans la matrice (précipité) soit de trop petite taille pour que son volume occupe toute l'épaisseur de l'échantillon. Dans un tel cas, le faisceau d'électrons interagit en partie avec la matrice et en partie avec la seconde phase. L'effet de ce partage du volume d'interaction des électrons entre deux phases sur le signal HAADF s'est révélé fort important au chapitre 4, si bien que les paramètres qui y sont associés doivent être pris en compte dans MatSTEM pour l'identification et la quantification chimique d'échantillons minces observés en HAADF. Or, l'intégration de la taille d'une phase au sein d'une autre comme un paramètre de l'échantillon dans la banque de données MatSTEM serait fastidieuse et demanderait un temps de calcul énorme puisque l'implémentation de ce paramètre impliquerait la simulation de toutes les combinaisons raisonnables des compositions d'une matrice et d'une seconde phase. L'avenue la plus efficace pour la prise en compte de la taille d'une phase au sein d'une autre dans la lame mince réside dans la mise en relation des distributions angulaires des électrons transmis des deux composés pris individuellement avec une pondération déterminée à partir des tailles des phases. Ceci impliquera un changement majeur de la base de données MatSTEM HAADF : ce seront les distributions angulaires elles-mêmes qui seront enregistrées au lieu du signal HAADF. Le paramètre *DD* sera donc remplacé par des intervalles d'angles auxquelles seront associées des valeurs normalisées de proportions d'électrons détectés.

- ❖ Étude expérimentale de l'effet de la diffraction sur le signal HAADF et minimisation de ce signal par l'inclinaison de l'échantillon.

La diffraction des électrons est un phénomène indésirable pour le contraste chimique en STEM. Ce phénomène n'ayant pas été simulé dans MatSTEM, il devra être traité expérimentalement et des méthodes pour minimiser sa contribution au signal HAADF devront être mises en œuvre, testées et évaluées pour une sélection d'échantillons susceptibles de diffracter les électrons. Parmi ces méthodes, on compte principalement, d'une part, la diminution de *DD* pour ainsi augmenter les angles de collection et minimiser la collection d'électrons diffractés et d'autre part, l'inclinaison contrôlée de l'échantillon pour l'éloigner de la condition de Bragg.

- ❖ Présentation de résultats d'analyses WDS sur des échantillons minces.

L'analyse WDS de lames minces est l'un des intérêts fondamentaux du développement de la technique HAADF au MEB. Les paramètres d'opération du WDS et du MEB pour la combinaison des analyses chimiques à haute résolution spectrale avec l'imagerie de lames minces en contraste chimique seront donc déterminées et la détection d'éléments en faible concentration ( $<0.1\%$  massique) dans des lames minces sera effectuée. La détermination de quelques facteurs de Cliff-Lorimer au MEB pour la quantification de composition chimique en analyse rayons X de lame mince au MEB sera aussi effectuée.

- ❖ Développement d'une équation empirique pour l'élargissement de faisceau dans une lame mince au MEB .

Pour une taille de sonde donnée, l'élargissement du faisceau d'électrons dans un échantillon mince est le principal élément limitant de la résolution spatiale en imagerie STEM et en analyse chimique. En MET, une équation permet d'évaluer rapidement la limite de résolution spatiale d'un échantillon donné à une énergie et une épaisseur donnée. Il n'existe toutefois pas d'équation équivalente au MEB. Son développement serait donc fort utile en STEM MEB et pourra être fait à l'aide du programme MatSTEM et de mesures expérimentales de l'élargissement du faisceau dans un échantillon fabriqué pour cette expérience.

## CHAPITRE 7 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

En résumé, la diffusion des électrons dans des lames minces observées au MEB a été étudiée sous l'effet d'un ensemble de paramètres du microscope et de l'échantillon. Des études préliminaires menées avec le programme de simulation Monte Carlo de trajectoires électroniques CASINO sur l'effet de la tension d'accélération, de l'épaisseur d'un échantillon et sur la distance de détection ont conduit d'une part à conclure que le contraste HAADF n'évolue pas de manière monotone avec le numéro atomique d'un échantillon. D'autre part, ces études ont révélé que le contraste HAADF est fortement influencé par ces paramètres et que d'une combinaison à l'autre de ces derniers, le contraste entre deux phases de compositions différentes peut s'inverser ou même s'annuler. Le contraste chimique s'est en effet révélé être tributaire de  $Z$  mais aussi très fortement de la densité des atomes dans l'échantillon. L'allure surprenante des courbes du signal HAADF en fonction de  $Z$  et les restrictions d'utilisation de l'interface de CASINO ont pointé vers la nécessité de développer un programme de simulation qui peut être utilisé pour exécuter des simulations en lots et ainsi cartographier le signal HAADF pour l'ensemble des paramètres du microscope et de l'échantillon.

Des études menées avec CASINO ont aussi permis de déterminer l'erreur numérique associée aux simulations Monte Carlo en fonction du nombre d'électrons simulés. L'effet de l'angle de convergence du faisceau d'électrons a aussi été évalué et les résultats ont montré qu'aux angles d'opération du MEB FEG JSM 7200F du  $(\text{CM})^2$ , cet effet était complètement négligeable. L'effet de la taille et la profondeur des précipités sur le signal HAADF a aussi été étudié avec CASINO et cette étude a révélé le lien intrinsèque qu'entretiennent la position verticale d'un précipité et l'élargissement du faisceau lorsqu'il est question du contraste chimique entre le précipité et la matrice. Il semble en effet que l'effet de la position verticale d'un précipité n'est notable que si le faisceau s'élargit au point où l'élargissement dépasse les dimensions latérales du précipité, en quel cas les électrons interagissent avec plus d'atomes de la matrice, ce qui augmente la contribution de la matrice aux angles de sortie des électrons diffusés.

MatSTEM, un programme de simulation de trajectoires électroniques dans des lames minces, a ensuite été développé dans le langage Matlab avec l'utilisation de la librairie «parallel computing». Cette librairie permet de minimiser le temps de calcul des simulations en optimisant l'utilisation du processeur de l'ordinateur qui exécute les simulations. Une banque de données correspondant à une cartographie complète du signal HAADF pour tous les paramètres du microscope et de l'échantillon et tous les éléments du tableau périodique allant du lithium à l'uranium a été construite à l'aide de simulations exécutées en lot avec MatSTEM. Des com-

posés ont aussi été ajoutées à cette base de données afin d'en augmenter la polyvalence. La cartographie du signal HAADF a permis d'examiner plus largement l'effet de la tension d'accélération des électrons, de l'épaisseur de l'échantillon et de la distance de détection. Ceci a révélé une allure surprenante des courbes du signal HAADF en fonction du numéro atomique et des paramètres opérationnels, pour toutes les combinaisons. Cette allure du signal, bien que peu intuitive, permet l'émergence d'un fort contraste entre des phases aux compositions similaires et dont l'interprétation peut être assurée par un outil approprié, en l'occurrence la banque de données construite avec MatSTEM. Les résultats des simulations ont par ailleurs montré que l'observation de phases présentant un contraste a priori faible peut être optimisée avec la diminution de la tension d'accélération des électrons à des valeurs près de 5 à 10 kV.

Un outil d'optimisation a finalement été développé pour parcourir la banque de données MatSTEM HAADF et fournir à l'utilisateur une liste des paramètres opérationnels qui maximisent le contraste entre deux phases de compositions données. Des exemples d'optimisation des paramètres opérationnels ont été fournis dans ce travail et des images HAADF simulées avec MatSTEM ont été présentées pour appuyer visuellement ces résultats.

## RÉFÉRENCES

- Akkerman, A., Murat, M., & Barak, J. (2009). Monte Carlo calculations of electron transport in silicon and related effects for energies of 0.02–200 keV. *Journal of Applied Physics*, 106(11), 113703. [https : //doi.org/10.1063/1.3256195](https://doi.org/10.1063/1.3256195)
- Arnal, F., Verdier, P., & Vincensini, P. (1969). Retrodiffusion coefficient in cas of monokinetic electrons arriving on target at oblique incidence. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences Série B*, 268(23), 1526.
- Bishop, H. E. (1965). A Monte Carlo calculation on the scattering of electrons in copper. *Proceedings of the Physical Society*, 85(5), 855–866. [https : //doi.org/10.1088/0370-1328/85/5/305](https://doi.org/10.1088/0370-1328/85/5/305)
- Blank, H., Schneider, R., Gerthsen, D., Gehrke, H., Jarolim, K., & Marko, D. (2014). Application of low-energy scanning transmission electron microscopy for the study of Pt-nanoparticle uptake in human colon carcinoma cells. *Nanotoxicology*, 8(4), 433–446. [https : //doi.org/10.3109/17435390.2013.796535](https://doi.org/10.3109/17435390.2013.796535)
- Broers, A. N. (1972). Observation of Fresnel fringes in the conventional scanning electron microscope. *Applied Physics Letters*, 21(10), 499–501. [https : //doi.org/10.1063/1.1654234](https://doi.org/10.1063/1.1654234)
- Cao, M. C., Han, Y., Jiang, Y., Nguyen, K. X., Purohit, P., Tate, M. W., ... Muller, D. A. (2017). Theory and Practice of Diffractometry on Single Tungsten Atoms using Electron Microscope Pixel Array Detectors. *Microscopy and Microanalysis*, 23(S1), 444–445. [https : //doi.org/10.1017/S1431927617002902](https://doi.org/10.1017/S1431927617002902)
- Crewe, A. V., Wall, J., & Langmore, J. (1970). Visibility of Single Atoms. *Science*, 168(3937), 1338–1340. [https : //doi.org/10.1126/science.168.3937.1338](https://doi.org/10.1126/science.168.3937.1338)
- Crewe, Albert V. (1974). Scanning transmission electron microscopy\*. *Journal of Microscopy*, 100(3), 247–259. [https : //doi.org/10.1111/j.1365-2818.1974.tb03937.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.1974.tb03937.x)
- Davisson, C. J., & Germer, L. H. (1928). Reflection of Electrons by a Crystal of Nickel. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 14(4), 317–322.
- de Broglie, L. (1924) *Recherches sur la théorie des Quanta*. Physique [physics]. Migration - université en cours d'affectation. Français. [fftel-00006807f](https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00006807f)

- de Chambost, E. (2019). Détecteur Everhart-Thornley. Dans Wikipédia. Repéré à [https :  
//fr.wikipedia.org/w/index.php?title = D%C3%A9tecteur\\_Everhart-Thornley&oldid =  
163031843](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=D%C3%A9tecteur_Everhart-Thornley&oldid=163031843)
- Drouin, D., Hovington, P., & Gauvin, R. (2006). CASINO : A new monte carlo code in C language for electron beam interactions-part II : Tabulated values of the mott cross section. *Scanning*, 19(1), 20 28. [https : //doi.org/10.1002/sca.4950190103](https://doi.org/10.1002/sca.4950190103)
- Echlin, P., Fiori, C. E., Goldstein, J., Joy, D. C., & Newbury, D. E. (1986). *Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. (S.l.) : Springer US. [https :  
//doi.org/10.1007/978 - 1 - 4757 - 9027 - 6](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9027-6)
- Gauvin, R., & Drouin, D. (1993). A formula to compute total elastic mott cross-sections. *Scanning*, 15(3), 140 150. [https : //doi.org/10.1002/sca.4950150306](https://doi.org/10.1002/sca.4950150306)
- Gavrilenko, V. P., Novikov, Y. A., Rakov, A. V., & Todua, P. A. (2008). Measurement of the parameters of the electron beam of a scanning electron microscope. Dans *Instrumentation, Metrology, and Standards for Nanomanufacturing II* (Vol. 7042, p. 70420C). International Society for Optics and Photonics. [https ://doi.org/10.1117/12.794891](https://doi.org/10.1117/12.794891)
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2018a). Attempting Electron-Excited X-Ray Microanalysis in the Variable Pressure Scanning Electron Microscope (VPSEM). Dans J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, & D. C. Joy (Éds), *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (pp. 441 459). New York, NY : Springer. [https :  
//doi.org/10.1007/978 - 1 - 4939 - 6676 - 9\\_25](https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9_25)
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2018b). Energy Dispersive X-ray Spectrometry : Physical Principles and User-Selected Parameters. Dans J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, & D. C. Joy (Éds), *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (pp. 209 234). New York, NY : Springer. [https : //doi.org/10.1007/978-  
1 - 4939 - 6676 - 9\\_16](https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9_16)
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2018c). High Resolution Imaging. Dans J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, & D. C. Joy (Éds), *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (pp. 147 164). New York, NY : Springer. [https :  
//doi.org/10.1007/978 - 1 - 4939 - 6676 - 9\\_10](https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9_10)

- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2018d). Scanning Electron Microscope (SEM) Instrumentation. Dans J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, & D. C. Joy (Éds), *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (pp. 65 91). New York, NY : Springer. [https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9\\_5](https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9_5)
- Grieb, T., Tewes, M., Schowalter, M., Müller-Caspary, K., Krause, F. F., Mehrtens, T., ... Rosenauer, A. (2018). Quantitative HAADF STEM of SiGe in presence of amorphous surface layers from FIB preparation. *Ultramicroscopy*, 184, 29 36. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2017.09.012>
- Grillon, F. (2006). Low Voltage Contrast with an SEM Transmission Electron Detector. *Microchimica Acta*, 155(1 2), 157 161. <https://doi.org/10.1007/s00604-006-0535-8>
- Henoc, J., & Maurice, F. (1977). Characteristics of a Monte Carlo Program for Microanalysis Study of Energy Loss. Dans *Use of Monte Carlo calculations in electron probe microanalysis and scanning electron microscopy : Proceedings of a workshop held at the National Bureau of Standards, Gaithersbury, Maryland, October 1-3, 1975*. (S.l.) : Washington : U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards : for sale by the Supt. of Docs., U.S. Govt. Print. Off. Repéré à <https://trove.nla.gov.au/version/14722605>
- Hovington, P., Drouin, D., & Gauvin, R. (2006). CASINO : A new monte carlo code in C language for electron beam interaction -part I : Description of the program. *Scanning*, 19(1), 1 14. <https://doi.org/10.1002/sca.4950190101>
- Howie, A. (1979). Image Contrast And Localized Signal Selection Techniques. *Journal of Microscopy*, 117(1), 11 23. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.1979.tb00228.x>
- Joy, D. C., & Luo, S. (1989). An empirical stopping power relationship for low-energy electrons. *Scanning*, 11(4), 176 180. <https://doi.org/10.1002/sca.4950110404>
- JSM-7600F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope | Products | JEOL Ltd. (n.d.). Repéré à <https://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JSM-7600F.html>
- Klein, T., Buhr, E., & Georg Frase, C. (2012). TSEM. Dans *Advances in Imaging and Electron Physics* (Vol. 171, pp. 297 356). (S.l.) : Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394297-5.00006-4>
- Knoll, M., & Ruska, E. (1932). Beitrag zur geometrischen Elektronenoptik. II. *Annalen der Physik*, 404(6), 641 661. <https://doi.org/10.1002/andp.19324040602>



- Langlois, C., Wang, Z. W., Pearmain, D., Ricolleau, C., & Li, Z. Y. (2010). HAADF-STEM imaging of CuAg core-shell nanoparticles. *Journal of Physics : Conference Series*, 241, 012043. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/241/1/012043>
- L'Espérance, G., Bâillon, J.-P., Sioui-Latulipe, O., Hunt, J., & Gubbens, S. (2016). Design of a HAADF Detector for Z Contrast in SEM. *Microscopy and Microanalysis*, 22(S3), 622-623. <https://doi.org/10.1017/S1431927616003962>
- Lobato, I., & Van Dyck, D. (2015). MULTEM : A new multislice program to perform accurate and fast electron diffraction and imaging simulations using Graphics Processing Units with CUDA. *Ultramicroscopy*, 156, 9-17. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2015.04.016>
- Martinez, G. T., van den Bos, K. H. W., Alania, M., Nellist, P. D., & Van Aert, S. (2018). Thickness dependence of scattering cross-sections in quantitative scanning transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 187, 84-92. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2018.01.005>
- Massey, H. S. W. (1965). Theory of Atomic Collisions. Dans F. Hund, P. Gombás, & H. S. W. Massey (Éds), *Atoms II / Atome II* (pp. 232-306). Berlin, Heidelberg : Springer. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-85687-7\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-642-85687-7_3)
- Mir, A. H., Hinks, J. A., & Donnelly, S. E. (2019). Effect of density and Z-contrast on the visibility of noble gas precipitates and voids with insights from Monte-Carlo simulations. *Micron*, 126, 102712. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2019.102712>
- Morikawa, A., Kamiya, C., Watanabe, S., Nakagawa, M., & Ishitani, T. (2006). Low-Voltage Dark-Field STEM Imaging with Optimum Detection Angle. *Microscopy and Microanalysis*, 12(S02), 1368-1369. <https://doi.org/10.1017/S1431927606067821>
- Mott, N. F., & Massey, H. S. W. (1965). The theory of atomic collisions (3rd ed). Oxford : Clarendon Press.
- Murata, K., Matsukawa, T., & Shimizu, R. (1971). Monte Carlo Calculations on Electron Scattering in a Solid Target. *Japanese Journal of Applied Physics*, 10(6), 678-686. <https://doi.org/10.1143/JJAP.10.678>
- Newbury, D. E. (1989). 2—Modeling Electron Beam Interactions in Semiconductors. Dans D. B. Holt & D. C. Joy (Éds), *Techniques in Physics* (Vol. 12, pp. 29-68). (S.I.) : Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-353855-0.50008-7>
- Newbury, Dale E., Joy, D. C., Echlin, P., Fiori, C. E., & Goldstein, J. I. (1986a). Alternative

- Microanalytical Techniques. Dans Dale E. Newbury, D. C. Joy, P. Echlin, C. E. Fiori, & J. I. Goldstein (Éds), *Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (pp. 243 294). Boston, MA : Springer US. [https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9027-6\\_6](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9027-6_6)
- Newbury, Dale E., Joy, D. C., Echlin, P., Fiori, C. E., & Goldstein, J. I. (1986b). Modeling Electron Beam-Specimen Interactions. Dans Dale E. Newbury, D. C. Joy, P. Echlin, C. E. Fiori, & J. I. Goldstein (Éds), *Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (pp. 3 43). Boston, MA : Springer US. [https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9027-6\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9027-6_1)
- Novikov, Yu. A., Rakov, A. V., & Stekolin, I. Yu. (1996). Measurement of the divergence angle of the electron microprobe of a scanning electron microscope. *Measurement Techniques*, 39(12), 1204 1206. <https://doi.org/10.1007/BF02375406>
- Plamondon, P. (2017a, 31 août). Notes de cours MET6103A : MEB RX.
- Plamondon, P. (2017b, 13 septembre). Note de cours MET6103A : MEB Imagerie.
- Plamondon, P. (2017c, 13 septembre). Note de cours MET6103A : MET RX.
- Reimer, L., & Krefting, E. R. (1977). The effect of scattering models on the results of Monte Carlo calculations. Dans *Use of Monte Carlo calculations in electron probe microanalysis and scanning electron microscopy : Proceedings of a workshop held at the National Bureau of Standards, Gaithersbury, Maryland, October 1-3, 1975*. (S.l.) : Washington : U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards : for sale by the Supt. of Docs., U.S. Govt. Print. Off. Repéré à <https://trove.nla.gov.au/version/14722605>
- Ridzel, O. Yu., Astašauskas, V., & Werner, W. S. M. (2019). Low energy (1–100 eV) electron inelastic mean free path (IMFP) values determined from analysis of secondary electron yields (SEY) in the incident energy range of 0.1–10 keV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2019.02.003>
- Salvat, F., Jablonski, A., & Powell, C. J. (2005). elsepa—Dirac partial-wave calculation of elastic scattering of electrons and positrons by atoms, positive ions and molecules. *Computer Physics Communications*, 165(2), 157 190. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2004.09.006>
- Schaffer, M., Schaffer, B., & Ramasse, Q. (2012). Sample preparation for atomic-resolution STEM at low voltages by FIB. *Ultramicroscopy*, 114, 62 71. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2012.01.005>

- Takaoka, A. (2006). Observations of unstained biological specimens using a low-energy, high-resolution STEM. *Journal of Electron Microscopy*, 55(3), 157–163.  
<https://doi.org/10.1093/jmicro/dfi016>
- Thomson, G. P., & Reid, A. (1927). Diffraction of Cathode Rays by a Thin Film. *Nature*, 119(3007), 890–890. <https://doi.org/10.1038/119890a0>
- Treacy, M. M. J., Howie, A., & Wilson, C. J. (1978). Z contrast of platinum and palladium catalysts. *Philosophical Magazine A*, 38(5), 569–585.  
<https://doi.org/10.1080/01418617808239255>
- Treacy, Michael M.J. (2011). Z Dependence of Electron Scattering by Single Atoms into Annular Dark-Field Detectors. *Microscopy and Microanalysis*, 17(6), 847–858. <https://doi.org/10.1017/S1431927611012074>
- Treacy, M.M.J., & Gibson, J. M. (1993). Coherence and multiple scattering in “Z-contrast” images. *Ultramicroscopy*, 52(1), 31–53. [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(93\)90020-X](https://doi.org/10.1016/0304-3991(93)90020-X)
- Van Ngo, V., Hernandez, M., Roth, B., & Joy, D. C. (2007). STEM Imaging of Lattice Fringes and beyond in a UHR In-Lens Field-Emission SEM. *Microscopy Today*, 15(2), 12–17.  
<https://doi.org/10.1017/S1551929500050951>
- Volkenandt, T., Müller, E., Hu, D. Z., Schaadt, D. M., & Gerthsen, D. (2010). Quantification of Sample Thickness and In-Concentration of InGaAs Quantum Wells by Transmission Measurements in a Scanning Electron Microscope. *Microscopy and Microanalysis*, 16(5), 604–613. <https://doi.org/10.1017/S1431927610000292>
- von Ardenne, M. B. (1940). Die praktische Ausführung der Elektronensonden-Mikroskope. Dans M. B. von Ardenne (Éd.), *Elektronen-Übermikroskopie : Physik · Technik · Ergebnisse* (pp. 231–253). Berlin, Heidelberg : Springer. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-47348-7\\_10](https://doi.org/10.1007/978-3-642-47348-7_10)
- Wang, Z. L., & Cowley, J. M. (1989). Simulating high-angle annular dark-field stem images including inelastic thermal diffuse scattering. *Ultramicroscopy*, 31(4), 437–453.  
[https://doi.org/10.1016/0304-3991\(89\)90340-9](https://doi.org/10.1016/0304-3991(89)90340-9)
- Williams, D. B., & Carter, C. B. (2009a). Spatial Resolution and Minimum Detection. Dans D. B. Williams & C. B. Carter (Éds), *Transmission Electron Microscopy : A Textbook for Materials Science* (pp. 663–677). Boston, MA : Springer US. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3\\_36](https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3_36)

Williams, D. B., & Carter, C. B. (2009b). Thinking in Reciprocal Space. Dans D. B. Williams & C. B. Carter (Éds), *Transmission Electron Microscopy : A Textbook for Materials Science* (pp. 211–219). Boston, MA : Springer US. [https : //doi.org/10.1007/978 – 0 – 387 – 76501 – 3<sub>12</sub>](https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3_12)ectors. *Microscopy and Microanalysis*, 17(6), 847–858.[https : //doi.org/10.1017/S1431927611012074](https://doi.org/10.1017/S1431927611012074)

## ANNEXE A MASSE VOLUMIQUE

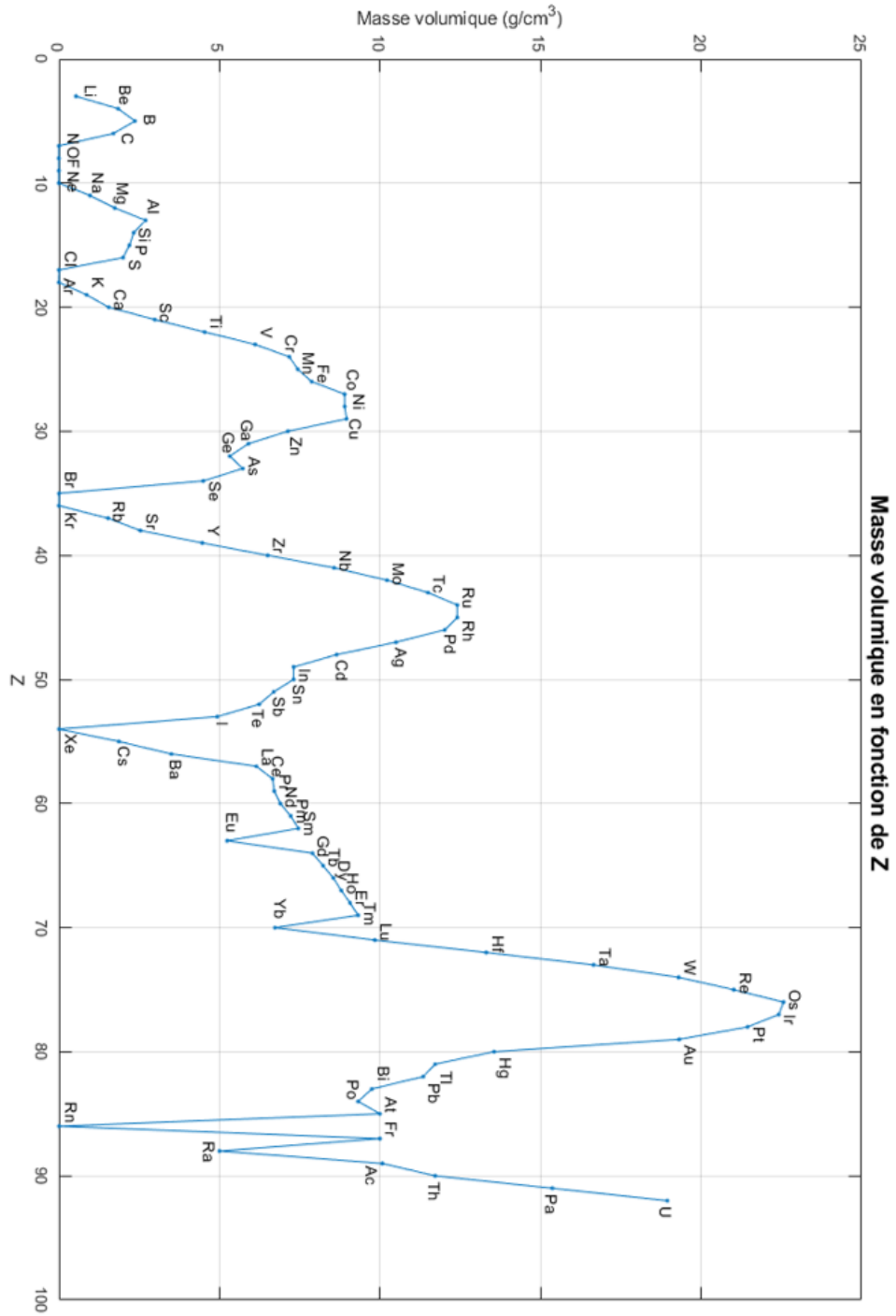


Figure A.1 Masse volumique en fonction de Z

# ANNEXE B SECTION EFFICACE TOTALE DE DIFFUSION ÉLASTIQUE

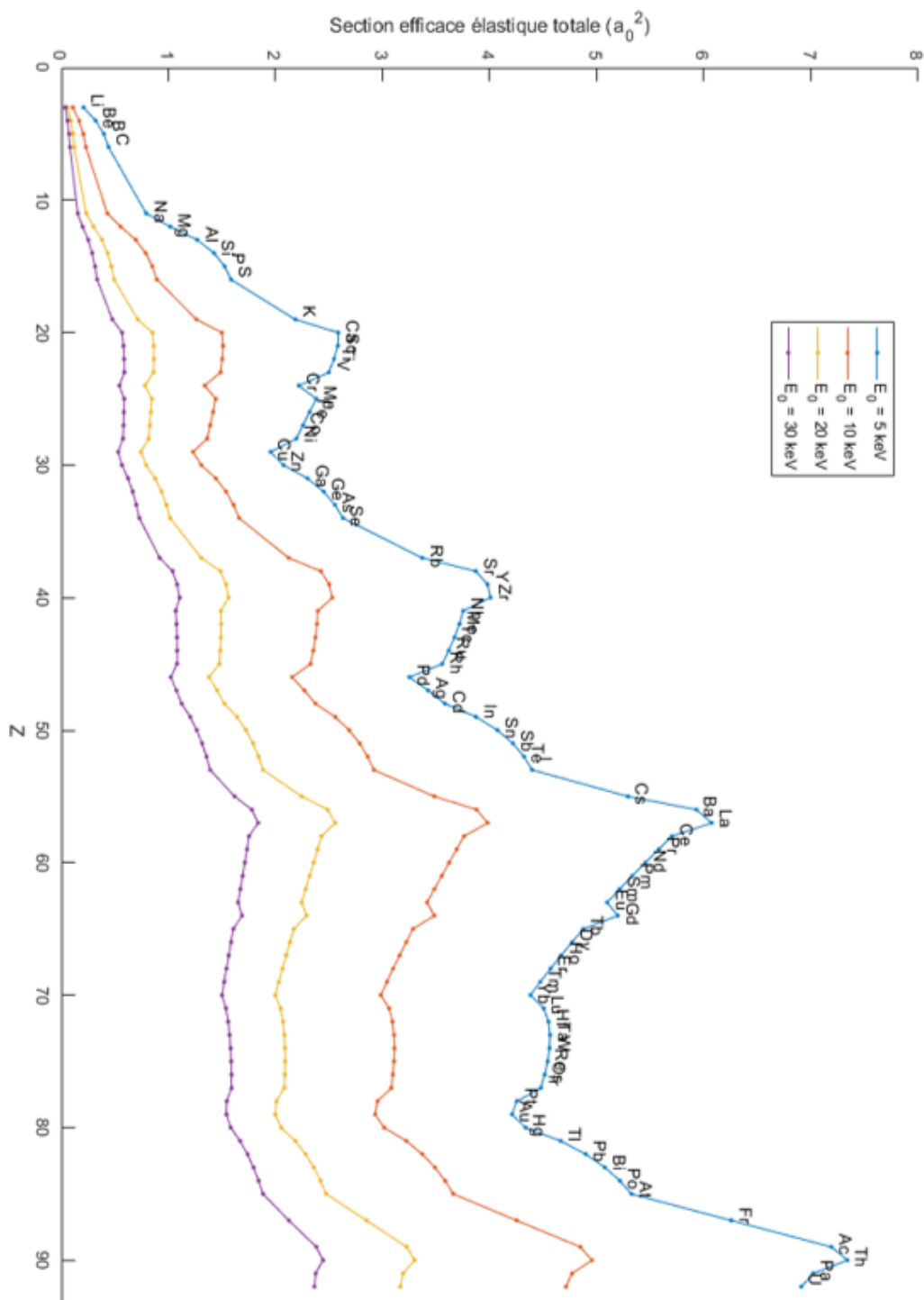


Figure B.1 Section efficace totale de diffusion élastique en fonction de Z