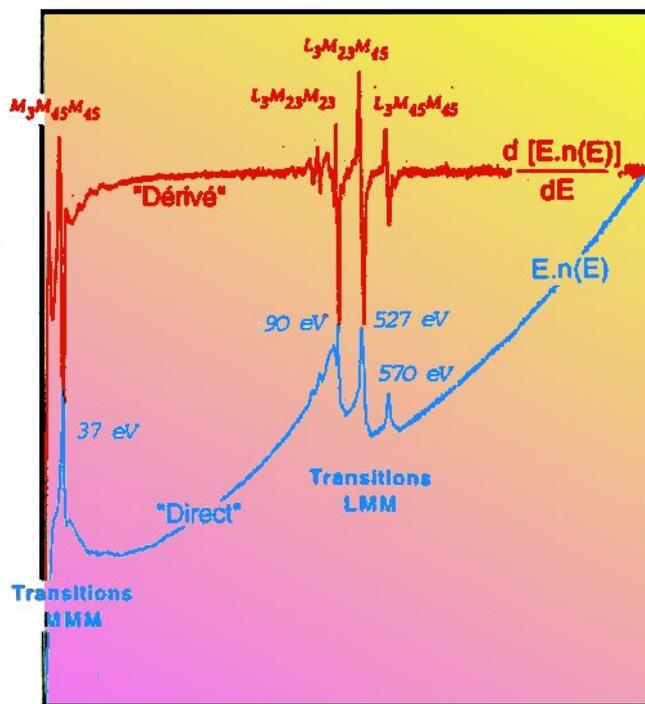


INTRODUCTION A L'ANALYSE DES SURFACES A VIDE



J. ARIANER & B. MERCIER

ECOLE IN2P3 ROSCOFF 2008

INTRODUCTION A L'ANALYSE DES SURFACES SOUMISES A L'ULTRAVIDE

J. ARIANER & B. MERCIER

Institut de Physique Nucléaire & Laboratoire de l'Accélérateur Linéaire

I. INTRODUCTION.

L'obtention d'une très basse pression devient l'enjeu d'un nombre grandissant d'équipements scientifiques ou industriels. La surface interne des enceintes, par sa structure et sa nature, est l'acteur principal agissant sur la valeur de la pression ultime. Le spécialiste du vide dispose dorénavant de méthodes accessibles pour déterminer la composition et la topographie des surfaces qui lui sont typiques. Nous allons décrire quelques-unes de ces méthodes d'analyse, principalement submicroniques et de composition, le plus souvent purement qualitatives. Elles font appel à des processus complexes dans des domaines qui ne sont pas forcément familiers à ce spécialiste. Ils sont souvent décrits dans la littérature sans préambule en supposant que le lecteur y accèdera sans difficultés. La réalité quotidienne des formateurs en technique du vide montre qu'il n'en est rien même pour les techniciens et ingénieurs ayant de bonnes connaissances de base. Nous avons tenté de faire « le pont » entre ces connaissances et celles requises pour tout appréhender dans un langage qui soit accessible à tous.

Le pont consiste d'abord à approfondir les connaissances en structure de la matière sans faire entrer de considérations abstruses. C'est une gageure car une description de l'atome requiert des connaissances mathématiques et physiques pointues. Comment expliquer les orbitales en parlant à peine des fonctions d'onde? Nous avons fait le choix délibéré d'utiliser au maximum une description mécanique de l'atome en expliquant de manière semi-empirique l'apport de la mécanique quantique. Les puristes trouveront que les vérités exprimées sont parfois « approximatives » bien qu'elles aient été la référence par le passé. L'important est que le spécialiste du vide y trouve les éléments pour accéder à des ouvrages plus conformes à la vérité scientifique d'aujourd'hui et, conséquemment, de niveau plus élevé.

Ensuite seront décrites les interactions entre les sondes d'analyse que sont les particules et rayonnements et la matière. Enfin, comment l'analyse des sous-produits de ces interactions donne des résultats extrêmement précis sur ce qui constitue la croute de la surface et comment.

II. LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME.

<http://democrite.ccsd.cnrs.fr/democrite-00012378>

II.1 Le modèle planétaire[1,2,3]

La matière est construite à partir de 92 éléments naturels ou corps simples représentés par des symboles (H, He, Li,..., U). Les corps composés sont constitués de combinaisons d'atomes dites molécules, résultats de liaisons. Atomes et molécules ont des dimensions de l'ordre du nm.

Si nous utilisons d'abord le modèle planétaire de l'atome, on peut considérer qu'il est fait d'un noyau contenant Z protons chargés positivement et N neutrons électriquement neutres autour duquel gravitent Z électrons chargés négativement qui ne se trouvent pas systématiquement sur le même rayon d'orbite ni sur la même écliptique. Le noyau est environ 10000 fois plus petit que l'atome. Les caractéristiques de ces particules sont données dans le tableau des constantes physiques majeures données en fin d'ouvrage.

Proton et électron sont de charge opposée et *la matière est électriquement neutre*. Z est le numéro atomique d'un élément et $A=Z+N$ est son nombre de masse (nous dirons sa masse par la suite, en raccourci). Deux éléments de même Z mais de N différents sont dits isotopes. La périodicité des propriétés chimiques a permis de classer les éléments dans une table à 8 colonnes principales, due à Mendeleev. Dans cette table, la masse d'un atome n'est pas la somme de la masse de ses constituants pris individuellement du fait que l'énergie de cohésion de tous ses constituants en a consommé une partie. Electrons et noyaux sont liés par des forces électrodynamiques qui sont aussi responsables des liaisons interatomiques dans les molécules et des liaisons intermoléculaires. La cohérence de la matière, hors le noyau, est d'ordre électrique et nous allons voir que les inhomogénéités spatiales de répartition du cortège électronique des atomes ou des molécules expliquent les liaisons.

II.2 L'atome d'hydrogène dans le modèle planétaire.

L'atome d'hydrogène est le plus simple. Il comprend un électron gravitant autour d'un proton sur une orbite circulaire, dans ce modèle (Figure II-2-11). La condition d'équilibre de l'orbite est que la force centrifuge due au mouvement de rotation de l'électron soit équilibrée par la force électrostatique (ou coulombienne) attractive du proton, tout effet de gravitation étant négligeable, ce qui revient à écrire:

$$\frac{m v^2}{r} = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$$

ϵ_0 permittivité du vide = $8,854 \cdot 10^{-12}$ F.m⁻¹ ; m masse de l'électron $9,1 \cdot 10^{-31}$ kg ; v sa vitesse linéaire ; r le rayon d'orbite. L'énergie cinétique (liée au mouvement) de l'électron est :

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2$$

Tandis que son énergie potentielle (liée à sa position par rapport au noyau) est, en posant

$$q^2 = \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0} :$$

$$E_p = - \frac{q^2}{r}$$

Ces 3 équations permettent d'exprimer l'énergie totale de l'électron :

$$E = - \frac{1}{2} \frac{q^2}{r}$$

Cette expression traduit bien le fait que pour éloigner l'électron du noyau, il faut lui fournir de l'énergie et ce, d'autant plus qu'il est proche du noyau.

De même, son énergie cinétique croît quand r diminue. Son mouvement de rotation autour du noyau lui confère un moment cinétique orbital (ou azimutal) \mathcal{G}_ℓ représenté par un vecteur normal au plan de l'orbite dont le module est tel que (Figure II-2-1) :

$$\mathcal{G}_\ell = m v r$$

Du fait de sa charge, son mouvement suivant une orbite fermée d'aire A correspond à un courant électrique qui induit un moment magnétique orbital m_ℓ représenté par un vecteur lui aussi normal au plan orbital dont le module est :

$$m_\ell = i A$$

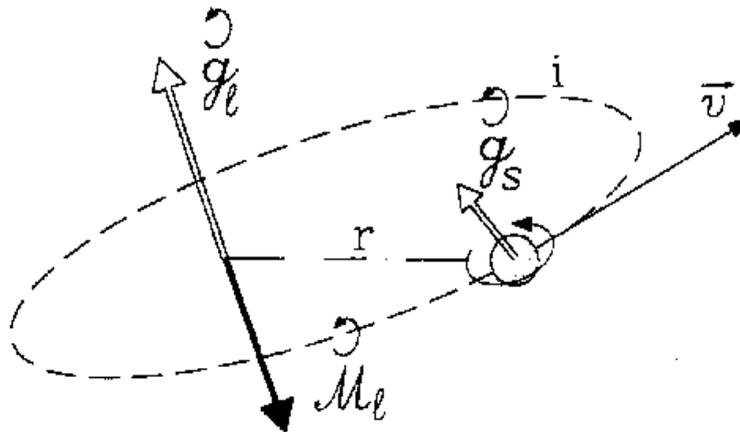


Fig II-2-1

Vecteurs associés au mouvement électronique autour du noyau.

L'électron a aussi un mouvement de rotation sur lui-même (intrinsèque) appelé spin qui peut être caractérisé par un moment cinétique de spin \mathcal{G}_s . Il n'est pas utile d'introduire d'autres grandeurs.

II.3 L'apport de la mécanique quantique.

Le modèle planétaire de l'atome dû à Rutherford ne permet pas d'expliquer, par exemple, le spectre discret des raies lumineuses émises par un corps. De fait, l'énergie électronique et les moments ne peuvent pas prendre n'importe quelles valeurs, comme le laisse supposer le modèle précédent. Bohr et Sommerfeld puis l'avènement de la mécanique quantique ont permis d'avoir une vision plus réaliste de l'atome quoique moins imagée et moins facilement compréhensible : *à tout corpuscule est associée une onde* de longueur λ telle que :

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

h étant la constante de Planck = $6.626 \cdot 10^{-34}$ Js. Cette onde doit être stationnaire sur une orbite électronique, donc le périmètre de celle-ci doit être un nombre entier n de longueurs d'onde :

$$n\lambda = 2\pi r$$

On dit que les orbites sont quantifiées, n étant le nombre quantique principal. Cette discrétisation s'étend aux moments orbitaux, magnétiques et de spin.

La dualité onde-corpuscule bouscule le concept du grain de matière ponctuel, décrivant une trajectoire définie avec des paramètres mécaniques connus. Il ne reste qu'une probabilité de présence du corpuscule en un point donné, dont le calcul nécessite de résoudre une équation différentielle complexe : l'équation de Schrödinger. Sa solution est une fonction φ des coordonnées et du temps appelée fonction d'onde dont le carré du module est la densité de probabilité de présence du corpuscule dans le lieu considéré.

II.4 L'atome d'hydrogène dans le modèle quantomécanique.

Des considérations précédentes, les seules valeurs de l'énergie permises à l'électron sont :

$$E = - \frac{me^4}{8n^2 \varepsilon_0^2 h^2}$$

L'état de plus basse énergie, dit *fondamental*, correspond à $n = 1$, soit :

$$E = - 13,6 \text{ eV}$$

Le rayon de l'orbite (dite première orbite de Bohr) a_0 vaut alors $0,529 \text{ \AA}$

$$a_0 = \frac{4\lambda \varepsilon_0 \hbar^2}{me^2}, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

Les états correspondant à des énergies plus élevées ($n = 2, 3, 4$, etc.) sont dits *excités*.

L'état d'un électron, appelé *orbitale* (à ne pas confondre avec la notion d'orbite), est caractérisé par 3 nombres quantiques entiers :

- **n (positif) nombre quantique principal** détermine, nous l'avons dit, les valeurs possibles de l'énergie c'est-à-dire du rayon de l'orbite dans le modèle mécanique. Le volume dans lequel se meut l'électron croît avec n . On nomme couches K,L,M,N,O,... l'ensemble des électrons caractérisés par $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$

Les moments sont exprimés en unités de \hbar .

- **ℓ ($0 \leq \ell \leq n-1$) nombre quantique orbital**, détermine la forme du volume dans lequel se meut l'électron. Dans le modèle mécanique, ℓ varie comme l'excentricité de l'orbite. On appelle sous-couches s,p,d,f,... les états caractérisés par $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$. Chaque sous-couche comprend, au maximum, $2(2\ell+1)$ électrons.

- **m_ℓ ($-1 \leq m_\ell \leq 1$) nombre quantique magnétique** qui détermine l'orientation du volume de déplacement par rapport à une direction arbitraire $z'z$ appelé axe de quantification généralement du à un champ magnétique. Dans le modèle mécanique, ce nombre croît au fur et à mesure que le plan orbital devient normal à l'axe de quantification (Figure II-4-1).

Pour une orbitale donnée, la projection du vecteur \mathcal{G}_s sur l'axe de quantification, exprimée par rapport à son module, ne peut prendre que 2 valeurs : $m_s = \pm 1/2$, ce qui veut dire que l'axe de rotation de l'électron est incliné à 60° par rapport à l'axe de quantification (Figure II-4-2).

On dit que l'électron est dans un état s (électron s) si $\ell = 0$ ce qui impose $m_\ell = 0$ et l'orbitale est désignée par $1s, 2s, \dots, ns$; on parlera d'un électron p si $\ell = 1$ $m_\ell = -1, 0, +1$ puis des électrons d, f...

En ce qui concerne la probabilité de présence, dans le cas des orbitales s, elle ne dépend que de r (on parle de symétrie sphérique). On schématise l'orbitale s :

a) soit en définissant un domaine tel que la probabilité d'y rencontrer l'électron soit grande (Figure II-4-3a),

b) soit en utilisant un nuage de points dont la densité est liée à cette probabilité (Figure II-4-3b).

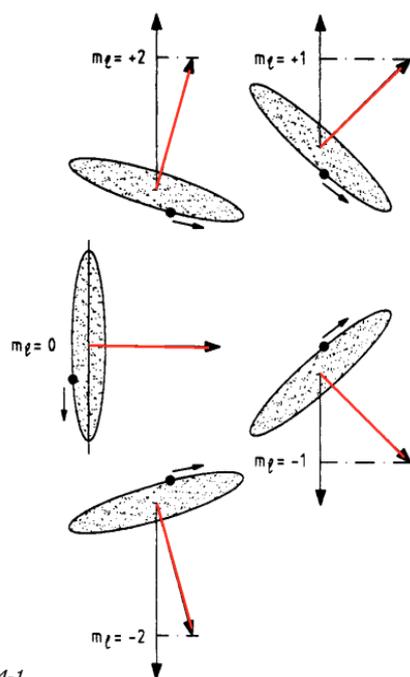


Fig II-4-1

Orientations permises du vecteur moment cinétique orbital quand $l = 2$. 4-2

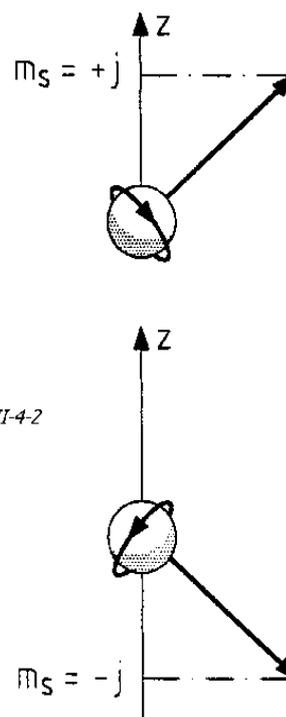


Fig II-4-2

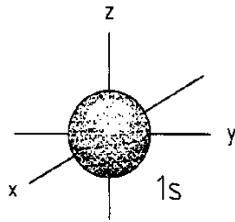
--- l'électron ne peut prendre que 2 orientations par rapport à un axe de quantification.

On peut aussi la caractériser soit par la courbe de densité de présence par unité de volume dP/dV (Figure II-4-4a) ou par unité de rayon (probabilité radiale, figure II-4-4b).

Dans le cas des autres orbitales, la densité de probabilité ne dépend plus seulement que de r . Les représentations schématiques et les courbes précédentes deviennent, par exemple pour les orbitales $2p$, conformes aux figures II-4-5a&b.

Pour les orbitales d et f , les nuages lobés deviennent encore plus complexes (Figures II-4-6a&b où les signes dans les lobes sont ceux du module du vecteur moment cinétique orbital et traduisent le sens de rotation de l'électron autour du noyau).

La dissymétrie spatiale de la répartition de la charge électronique autour du noyau fait, qu'en gros, une charge (ou une autre distribution de charges) s'approchant de l'atome voit des zones plus ou moins répulsives ou attractives selon que l'influence électronique ou nucléaire prédomine : c'est ce qui va permettre d'expliquer, en grande partie, les liaisons chimiques.



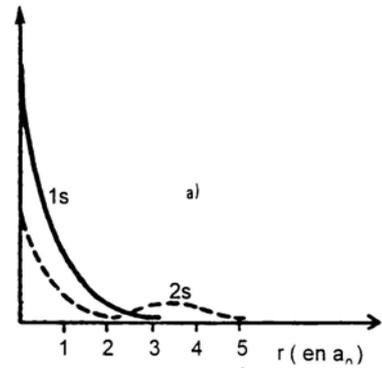
a)



b)

Fig II-4-3

Représentations schématiques des orbitales :
a) à domaine clos pour une orbitale 1s - b) à nuage pour les orbitales 1s et 2s.



Courbes de densité de probabilité pour les orbitales 1s et 2s :
a) par unité de volume - b) par unité de rayon.

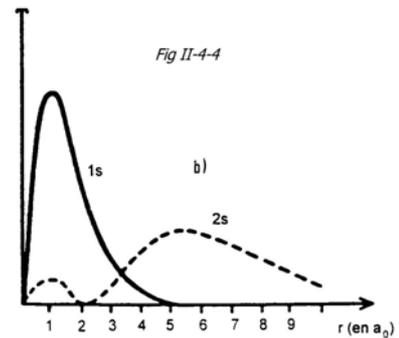


Fig II-4-4

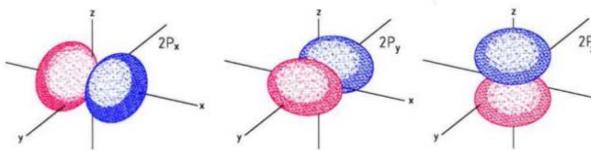
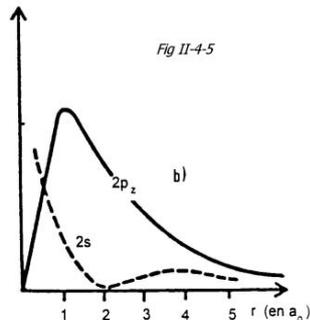


Fig II-4-5



a) Représentation des orbitales 2p.
b) Courbes de probabilité radiale de présence pour les orbitales 2s et 2p.

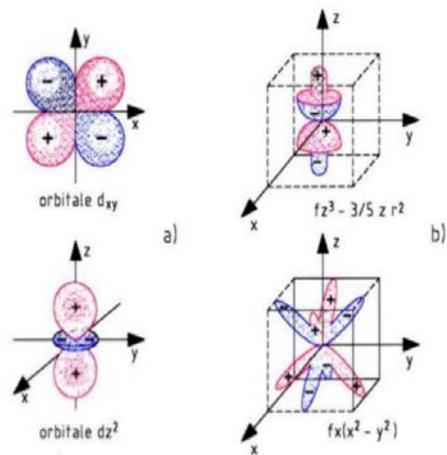


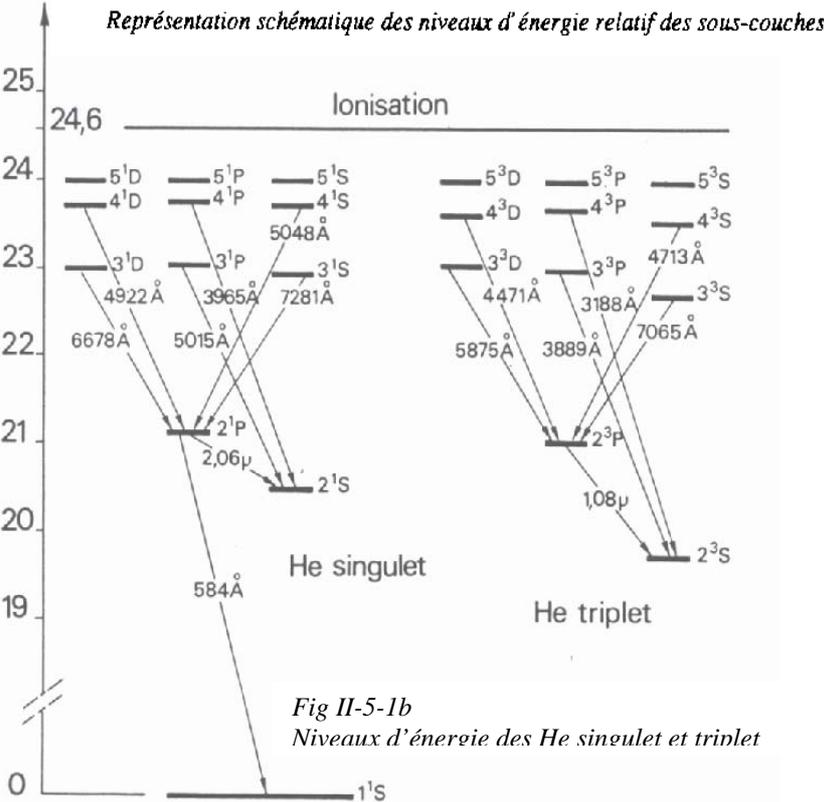
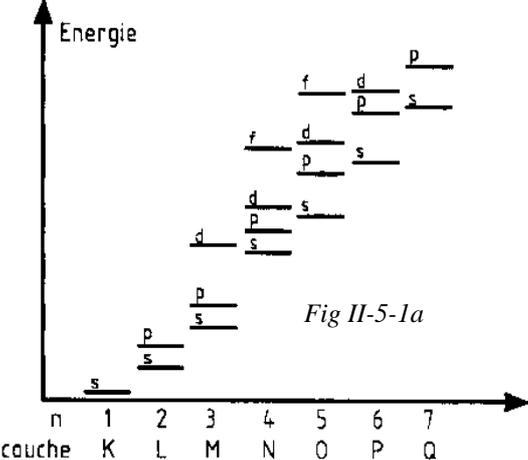
Fig II-4-6 Représentations de quelques orbitales d et f.

II.5 Les atomes polyélectroniques. [<http://www.shef.ac.uk/~chem/web-elements/>]

Le principe d'exclusion de Pauli exprime que 2 électrons ne peuvent avoir les 4 mêmes nombres quantiques, en particulier sur la même orbitale d'un atome (qui correspond aux 3 premiers nombres quantiques identiques), 2 électrons doivent avoir des « spins » opposés ou antiparallèles.

Dans les atomes polyélectroniques, les électrons ont des énergies qui dépendent de n et de ℓ . On a coutume d'utiliser un diagramme représentatif des énergies électroniques (Figure II-5-1a). On note sur cette figure que l'échelle en énergie n'est pas indiquée ; en effet, la position

des niveaux dépend de Z et de A. Un diagramme, dit de Grotian, tel que celui de la figure II-5-1b constitue une signature d'un élément donné et est à la base de nombreuses techniques de caractérisation des surfaces (spectroscopie Auger et photoélectronique en particulier). Ces niveaux se décalent légèrement dès que le corps est inclus dans une molécule (déplacement chimique).



Dans les diagrammes de niveaux d'énergie, on réfère l'énergie d'un électron libre immobile au niveau d'énergie 0, ce qui place le diagramme dans les ordonnées négatives. Dans d'autres cas (notamment celui de la figure ci-dessus), c'est l'énergie du niveau fondamental qui est prise égale à 0.

A un niveau d'énergie, principalement caractérisé par n, peut correspondre plusieurs sous-niveaux dépendant de ℓ . Le tableau suivant donne les caractéristiques des orbitales s, p, d, et f, chacune pouvant comprendre 2 électrons de spins antiparallèles.

Type d'orbitales	Nombres quantiques des orbitales	Nombre total d'orbitales dans chaque ensemble	Nombre total d'électrons par type d'orbitales
s	$\ell = 0 ; m_\ell = 0$	1	2
p	$\ell = 1 ; m_\ell = 1,0,-1$	3	6
d	$\ell = 2 ; m_\ell = 2,1,0,-1,-2$	5	10
f	$\ell = 3 ; m_\ell = 3,2,1,0,-1,-2,-3$	7	14

La configuration électronique d'un atome dans son état fondamental est le résultat du remplissage successif des orbitales classées par ordre de niveaux d'énergie croissant. Toutes ces considérations nous permettent de mieux comprendre l'arrangement de la table de Meendeleev (Figure II-5-2) pressentie du fait de la périodicité des propriétés chimiques des éléments que l'on peut regrouper en familles (Tableau suivant). La première colonne est celle des alcalins, dont la couche externe correspond à une orbitale s ne contenant qu'un électron. La dernière colonne, celle des gaz rares, correspond à 2 sous-couches pleines, décrites par des orbitales s et p, soit 8 électrons; la saturation de leurs sous-couches explique l'inertie chimique de ces corps. Les électrons de la couche la plus éloignée (couche de valence comprenant les électrons périphériques ou optiques) sont responsables des propriétés chimiques du corps considéré. Les périodes 4, 5 et 6 comprennent entre les colonnes II et III des éléments de transitions incluant les terres rares et les actinides, tous ces corps ont une couche externe correspondant à une orbitale s (presque tous ont 2 électrons externes).

I	II	III	IV	V	VI	VII	VII
ns ¹	ns ²	ns ² np ¹	ns ² np ²	ns ² np ³	ns ² np ⁴	ns ² np ⁵	ns ² np ⁶
alcalins (H)	alcalino- terreux (Be)	B	C	pyctinides N	chalcogènes O	halogènes F	gaz rares He
Li	(Be)	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr		Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Pb	Bi			

Les moments étant des grandeurs vectorielles s'additionnent comme telles dans les atomes polyélectroniques. On a l'habitude de caractériser l'état d'un tel atome par son moment orbital total L et son spin total S (les majuscules correspondant aux ensembles d'électrons). Dans le cas de i électrons, on a :

$$L = \sum_i \ell_i \quad S = \sum_i s_i \quad J = L + S$$

avec les moments magnétiques associés : $M_L = \sum_i m_{\ell_i}$ $M_S = \sum_i m_{s_i}$

On représente un tel état atomique par la notation : $n^{2S+1} X_J$

dans laquelle n est le nombre quantique principal de l'électron le plus extérieur et X, par analogie avec la notation s, p, d, f s'écrit S pour L = 0, P pour L = 1, D pour L = 2 et F pour L = 3....

Par exemple le lithium, dont l'état fondamental a pour configuration $1s^2 2s^1$, est tel que :

$$L = 0, M_L = 0, S = 1/2 \text{ et } M_S = \pm 1/2,$$

son état atomique s'écrira : $2^2S_{1/2}$

$2S+1$ est la multiplicité de spin, elle est à l'origine des lignes spectrales multiples (exemple du doublet à 5896 Å du sodium dont l'état fondamental est $3^2S_{1/2}$), on parle d'ailleurs d'état singulet, doublet ou triplet.

Du fait de l'indéterminisme qui préside à la localisation électronique, on donne des rayons effectifs moyens des atomes (table de la figure II-5-3), qui sont de l'ordre de 0,3 nm et qui sont utiles pour la détermination des libres parcours moyens (Cf. chapitre III). Pour une même période, le rayon atomique décroît quand Z croît par le fait que l'attraction croissante des protons diminue les domaines de présence électronique. Il y a néanmoins augmentation de ce rayon à chaque fois que s'ajoute une couche, donc aux changements de période.

II-6 Les bandes. Le travail de sortie électronique

Dans un métal conducteur idéal, les atomes sont arrangés dans un réseau cristallin. L'arrangement géométrique périodique du réseau avec des distances de maillage à l'échelle des rayons atomiques amène à une interpénétration des cortèges électroniques de ces atomes. Ceci a une importance majeure sur le comportement des électrons qui vont créer une communauté indépendante dont on peut extraire une partie si on lui fournit de l'énergie : le travail de sortie.

Autour du noyau d'un atome, les électrons ont une énergie mécanique E quantifiée :

$$E = -\frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 n^2 \hbar^2}$$

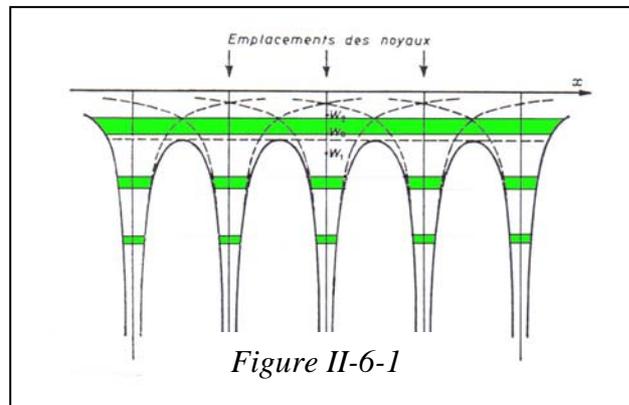
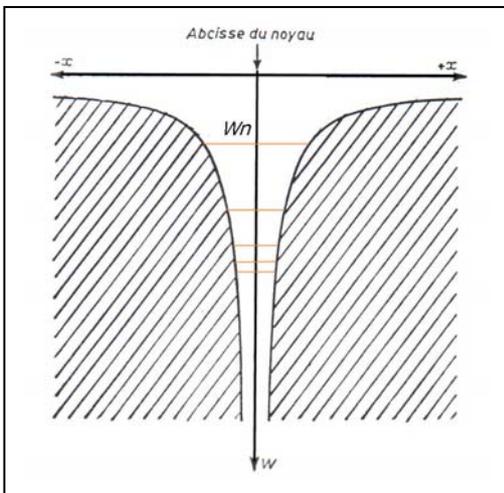


Figure II-6-1

Sur la courbe ci-contre représentant la fonction E pour n réel, sont figurés les niveaux d'énergie successifs. L'électron le moins lié est au niveau W_n .

Quand les atomes sont en réseau, ces courbes d'énergie se combinent de sorte que la résultante présente un maximum périodique au niveau W_0 . Du fait du principe d'exclusion de Pauli, le niveau W_n s'élargit pour devenir une bande (figure II-6-2).

Figure II-5-2

GROUPE							
I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A
1 H							2 He
13.595							24.58
0.7542							0.078
37							140
2 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne

E_i Energie d'ionisation (eV)
 A Affinité électronique (eV)
 Rayon atomique (pm)

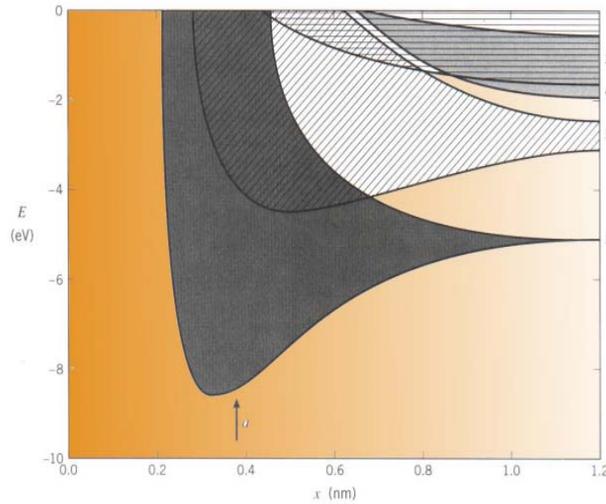


Fig II-6-2 L'élargissement des bandes du sodium en fonction de la distance interatomique.

Si cette bande est au-dessus du niveau W_0 , le matériau est conducteur, parce que les électrons externes peuvent voyager librement d'un atome à l'autre dans le réseau cristallin. Cette bande est appelée bande de conduction, à l'intérieur les électrons ont une distribution en énergie régie par la statistique de Fermi-Dirac-Sommerfeld, qui s'étend du bas au haut de cette bande de conduction.

Le niveau haut est appelé niveau de Fermi W_F . Sa valeur est :

$$W_{F[eV]} = \frac{h^2}{8m_e e} \left(\frac{3n_e}{\pi} \right)^{2/3} = 3.64 \cdot 10^{-15} n^{2/3} [cm^{-3}]$$

n_e étant la densité volumique des électrons dans la bande de conduction. La distribution en énergie est représentée sur la figure II-6-3, dans le cas du tungstène. Quand la température augmente, la distribution s'affaisse et la gamme d'énergie augmente. La bande de conduction est toujours dans les énergies mécaniques négatives, ce qui veut dire que les électrons ne peuvent pas s'échapper du métal. L'éventuelle sortie d'un électron fait apparaître dans le métal une charge opposée qui exerce une force de rappel sur l'électron. Pour sortir l'électron le moins attaché au métal (qui est donc au niveau de Fermi), il faut fournir un travail opposé à celui de la force de rappel, que l'on représente par une barrière de potentiel, et appelé travail de sortie Φ .

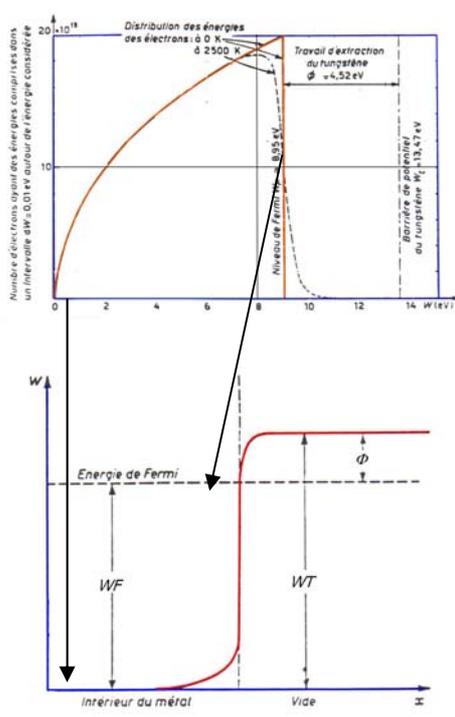


Figure II-6-3

Schottky en a donné une valeur approximative

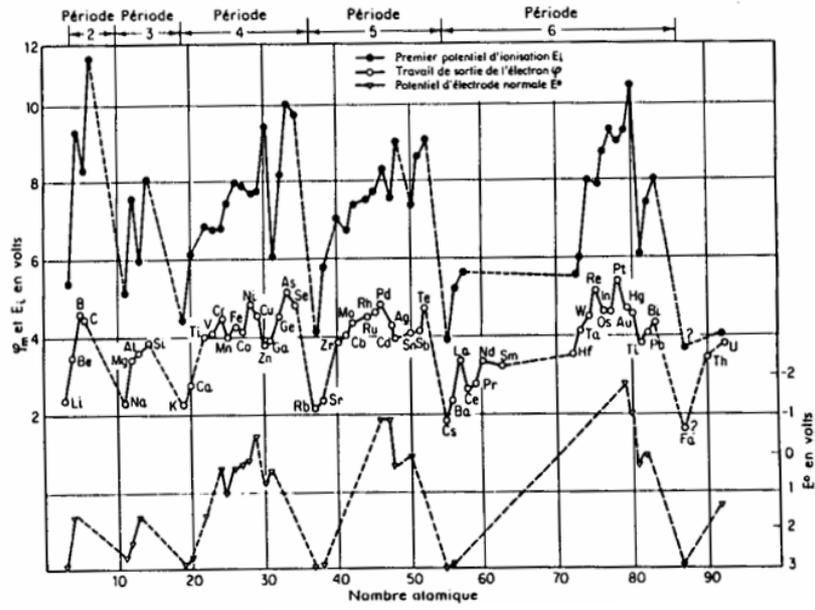
qui est :

$$\Phi_{[eV]} = \frac{7.2}{r_a[A]}$$

r_a étant le rayon atomique. Par exemple, pour le tungstène $r_a = 1.6 \text{ \AA}$ et $\Phi = 4.5 \text{ eV}$, valeur à peu près commune aux métaux de transition.

Ce travail de sortie joue un rôle fondamental dans tous les processus d'émission électronique.

Si la bande est au-dessous de W_0 , le matériau est isolant ou semi-conducteur et la bande est dite de valence.



Travail de sortie de la majeure partie des éléments.

III. LES COLLISIONS. NOTION DE SECTION EFFICACE.

La collision utilisée en analyse de surface est un « cataclysme » proche du type choc « boule-cochonnet ». Un projectile énergétique frappe un atome-cible immobile. A vitesse modérée du projectile, la collision va se traduire par une modification de sa vitesse du fait des processus suivants :

- Excitation ou ionisation de la particule cible, on parle de « perte d'énergie électronique » du projectile.
- Transfert d'énergie à la particule cible, on parle de « perte d'énergie nucléaire » du projectile puisque toute la masse et dans le noyau de la particule cible.
- Changement de nature des 2 particules (émission de radiation).

Les chocs peuvent être élastiques s'ils ne modifient que les vitesses en module et direction ou inélastiques s'ils entraînent, en plus, des changements d'énergie interne ou de nature des particules en présence (masse, charge...). Dans ce dernier cas, l'énergie cinétique totale varie de manière à satisfaire la conservation de l'énergie totale.

Les collisions élastiques sont le principal mécanisme d'échange de quantité de mouvement entre les particules. Elles déterminent les coefficients de transports tels que la mobilité électrique ou les coefficients de diffusion.

Ces particules sont des édifices complexes dont seule la mécanique quantique permet d'étudier à fond les collisions (voir, à cet égard, les quatre volumes exhaustifs de Massey [H.S.W. Massey, H.B. Gilbody, E.H.S. Burhop. *Electronic and ionic impact phenomena*. Clarendon Press. Oxford (1974).]). A notre niveau, quelques principes généraux simples permettent de comprendre bien des faits expérimentaux.

- Le principe de conservation de l'énergie :

$$d(\sum W_c + \sum U_i + \sum hv_i) = 0$$

W_c , U_i et hv_i respectivement énergie cinétique, interne et photonique de la $i^{\text{ème}}$ particule en collision.

- La conservation de l'impulsion (ou quantité de mouvement que les anglais appelle « momentum ») et du moment cinétique

$$d(\sum m_i \vec{v}_i) = 0$$

$$d(\sum m_i \vec{v} \wedge \vec{r} + \sum \vec{J}) = 0$$

orbital propre

Les facteurs actifs de la collision sont fondamentaux pour son efficacité. Dans les collisions dites coulombiennes (diffusion Rutherford par exemple), c'est l'état de charge électrique et les particules peuvent interagir à longue distance. Dans le cas du photon comme projectile, à charge et masse nulles, c'est son aspect onde radioélectrique. Dans le cas du neutron, la collision doit être quasiment frontale et faire intervenir son moment magnétique.

Nous reviendrons sur la collision élastique dans le paragraphe V-4 relatif à la rétrodiffusion Rutherford.

Ces remarques sont fondamentales pour comprendre les différents aspects de l'interaction particule-matière en particulier les dommages causés aux matériaux.

On conçoit que l'efficacité de cette interaction dépend à la fois de l'énergie véhiculée par le projectile incident mais aussi de la nature de l'atome-cible. Nous allons introduire la notion de « section efficace de collision » que nous étendrons par la suite à l'ionisation et qui peut se généraliser à d'autres types d'interactions.

III.1 La section efficace.

Il est temps d'introduire le concept de section efficace de la réaction considérée. Pour une assemblée de particules, la fréquence des collisions est essentiellement fluctuante parce que statistique. En moyenne, on peut définir une probabilité de réaction en termes d'événements N_r telle que :

$$dN_r = \sigma(v) n_c N_i dx$$

n_c est le nombre d'atomes-cibles au repos par unité de volume, N_i le nombre de projectiles incidents, animés en faisceau, à la vitesse v traversant une couche d'épaisseur dx d'atomes-cibles. $\sigma(v)$ est un coefficient de proportionnalité dépendant de v et de la nature de la réaction de dimension L^2 et appelé de ce fait "section efficace de la réaction". Une tradition solidement ancrée fait qu'elle est, le plus souvent, exprimée en cm^2 . Son sens physique est évident lorsqu'il s'agit de collisions entre particules de contours bien définis (chocs "boules de billard"): par exemple les molécules neutres quasi-sphériques. Si la particule incidente a un rayon R_i et la particule-cible un rayon R_c , le nombre d'événements sera, par unité d'aire :

$$dN_{(r)} = \pi(R_i + R_c)^2 n_c N_i dx$$

Ce qui permet d'écrire :

$$\sigma(v) = \pi(R_i + R_c)^2$$

Donc, dans le cas de particules incidentes et cibles identiques :

$$\sigma(v) = 4\pi R_{i,c}^2$$

Si le projectile incident est tel que $R_i \ll R_c$ (choc électron-atome par exemple) :

$$\sigma(v) = \pi R_c^2$$

d'où l'ordre de grandeur des sections efficaces $\approx 10^{-15} cm^2$. Elles sont parfois données en prenant comme unité la surface de la première orbite de Bohr $\pi a_0^2 = 8.810^{-17} cm^2$.

Si une particule frappe une surface où le taux de couverture est n_s , le nombre de collisions γ sera :

$$\gamma = \sigma n_s$$

Exercice : Combien libère de molécules par cm^2 et par photon incident une surface couverte de $1.3 \cdot 10^{15} H_2/cm^2$ bombardée par des photons avec une section efficace de désorption de $10^{18} cm^2$? Elle libérera $1.3 \cdot 10^3$ molécules par cm^2 et par photon incident.

La fréquence de collisions est :

$$v = n_c v \sigma(v)$$

et le libre parcours moyen, distance moyenne entre deux chocs successifs :

$$\lambda = \frac{1}{n_c \sigma(v)}$$

La quantité moyenne d'énergie échangée entre les particules est :

$$\frac{\Delta W}{W} \approx \frac{2m_i m_c}{(m_i + m_c)^2}$$

La quantité maximale est le double. L'échange d'énergie est peu important si les masses sont très différentes. Par exemple, un électron rapide perd peu d'énergie dans une collision avec un atome. Notons que ces échanges d'énergie se font d'autant plus facilement que les masses sont voisines. Si la collision n'est pas élastique, l'atome-cible gagne une énergie interne W_i dont la valeur maximale est :

$$W_{i,max} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} W$$

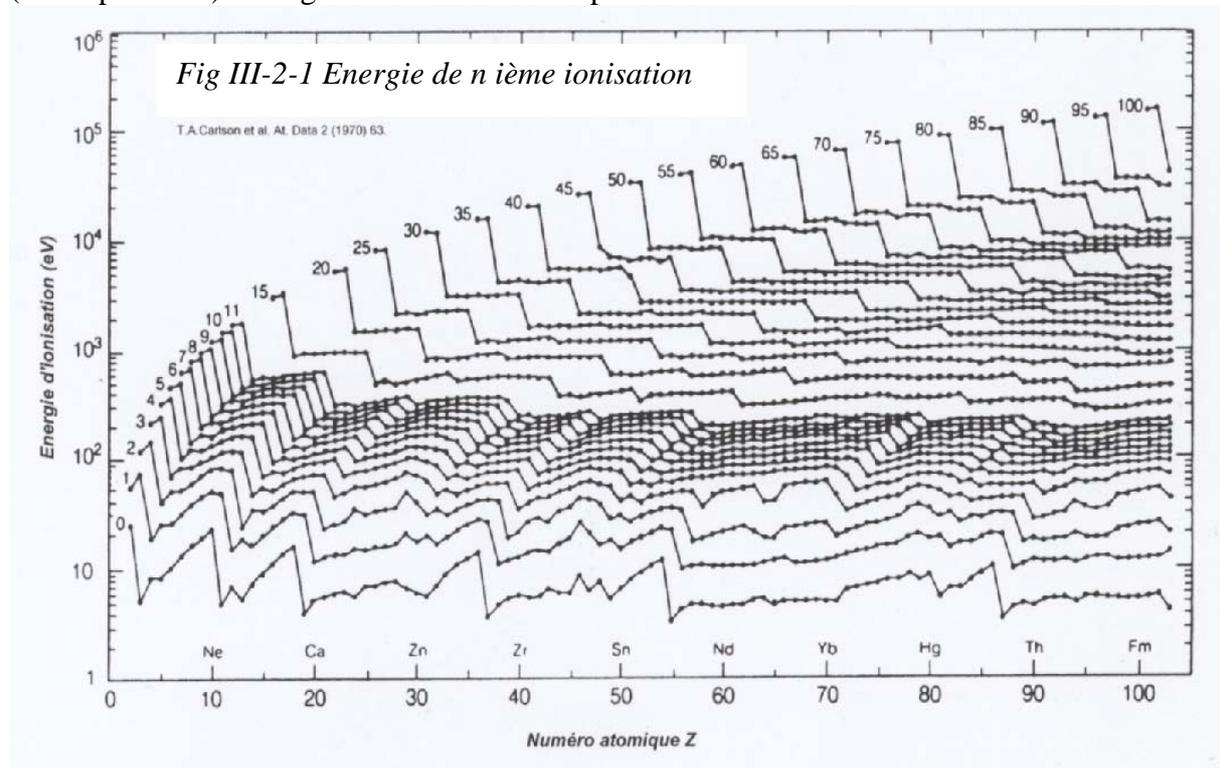
Un électron peut donc céder presque toute son énergie dans une collision inélastique avec un atome.

III-2 L'excitation, l'ionisation.

Dès que l'on apporte de l'énergie à un atome isolé, elle peut être utilisée à éloigner un ou plusieurs électrons du noyau (cas de l'excitation et de l'ionisation. *L'énergie minimale requise pour libérer l'électron le moins lié est l'énergie d'ionisation E_i (on dit potentiel d'ionisation le plus souvent en référence à la différence de potentiel permettant à un électron d'acquérir cette énergie).* Elle est exprimée en électrons-volts ($1\text{eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 96.5 \text{ kJ.mole}^{-1}$, table II-5-3). Cette ionisation positive transforme l'atome neutre en un ion positif. Prenons l'exemple de l'hélium. Son état fondamental est 1^1S_0 , de type singulet c'est-à-dire que les spins des 2 électrons sont antiparallèles. L'énergie d'ionisation est de 24,6 eV. Une énergie inférieure permet d'avoir des états excités, par exemple l'état singulet 2^1S_0 dans lequel l'un des électrons est passé de la couche K à la couche L, en conservant son spin ou l'état triplet 2^3S_1 où son spin s'est retourné. En général, l'atome excité se désexcite en un temps court (à l'échelle de la nanoseconde) en émettant un ou plusieurs quanta lumineux dont la longueur d'onde λ et la fréquence ν sont données par les formules :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad \text{et} \quad h\nu = E_1 - E_2$$

E_1 et E_2 sont respectivement les niveaux d'énergie de départ et d'arrivée et c la vitesse de la lumière. L'énergie d'excitation ou d'ionisation peut être fournie par différentes perturbations externes : l'impact d'un électron ou d'un autre corpuscule et l'absorption d'un photon sont les principales. Un ion positif peut perdre un autre électron et devenir doublement positif et ainsi de suite, la perturbation ionisante devant avoir une énergie au moins égale à l'énergie (ou au potentiel) du degré d'ionisation correspondant.



La figure III-2-1 montre, par exemple, qu'il faut des énergies élevées pour expulser les électrons de couches profondes, jusqu'à 135keV pour les électrons de couche K de l'uranium.

Du fait de la non-homogénéité spatiale des domaines électroniques autour du noyau de l'atome-cible, certaines zones peuvent exercer une attraction suffisante pour qu'il capte un électron surnuméraire et devienne un ion négatif. Cette capture libre de l'énergie (donc exothermique) et l'énergie qu'il faut dépenser pour libérer cet électron est appelée affinité électronique A. La table de la figure II-5-3 donne les énergies de première ionisation et les affinités électroniques des éléments. On remarque que les énergies de première ionisation sont dans le domaine de la dizaine d'eV. Elles sont les plus faibles pour les éléments de gauche de la table de Mendeleev.

Dans le cas simple d'atomes-cibles neutres X de densité N par cm³, bombardés par N_e électrons d'énergie E sur un parcours dx, le nombre d'ions dn⁺ créés obéit à l'équation :

$$dn^+ = \sigma N N_e dx$$

σ étant dite section efficace de première ionisation en cm² (Fig.III-2-2). Une formule analytique semi-empirique très utilisée pour exprimer la section efficace de première ionisation, due a W. Lotz [W. Lotz. Zeitschrift fur Physik 206 (1967)205], s'écrit :

$$\sigma = \sum_{i=1}^N a_i q_i \frac{\ln(E/E_i)}{E E_i} \{1 - b_i \exp[-c_i(E/E_i - 1)]\}$$

i est le numéro de la sous-couche compté à partir de la plus extérieure, a_i, b_i et c_i sont des constantes dépendant de l'atome, E_i l'énergie d'ionisation de l'électron le moins lié de la sous-couche et q_i le nombre d'électrons qu'elle contient. En général a_i ≈ 4.5 10⁻¹⁴, b_i et c_i sont compris entre 0 et 1.

Que se passe-t-il pour l'ionisation par impact avec des projectiles plus lourds ? Loin du seuil (attention !! Ce n'est pas le potentiel d'ionisation), l'ionisation par les protons se traduit par une section efficace variant, en gros, comme celle des électrons en divisant l'énergie protonique par 1836, comme le montre les figures III-2-3. Ce raisonnement peut être étendu aux excitations.

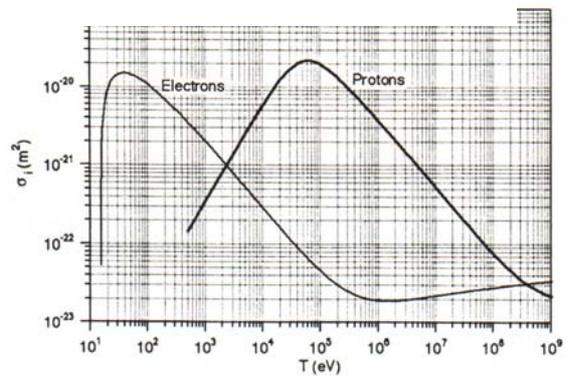
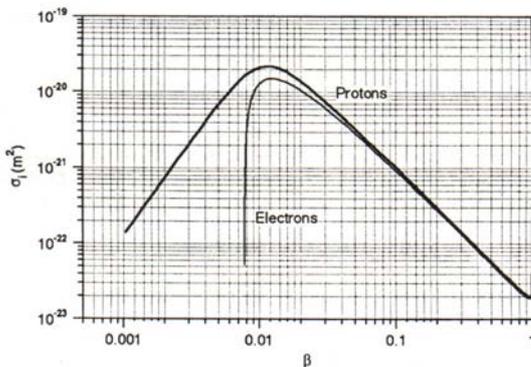
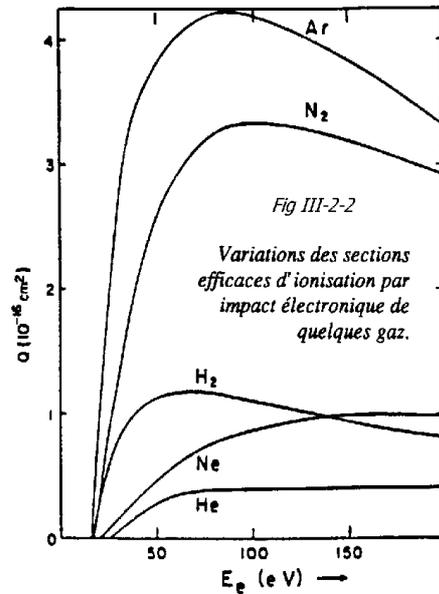


Figure III-2-3. Variations des sections efficaces comparées entre protons et électrons

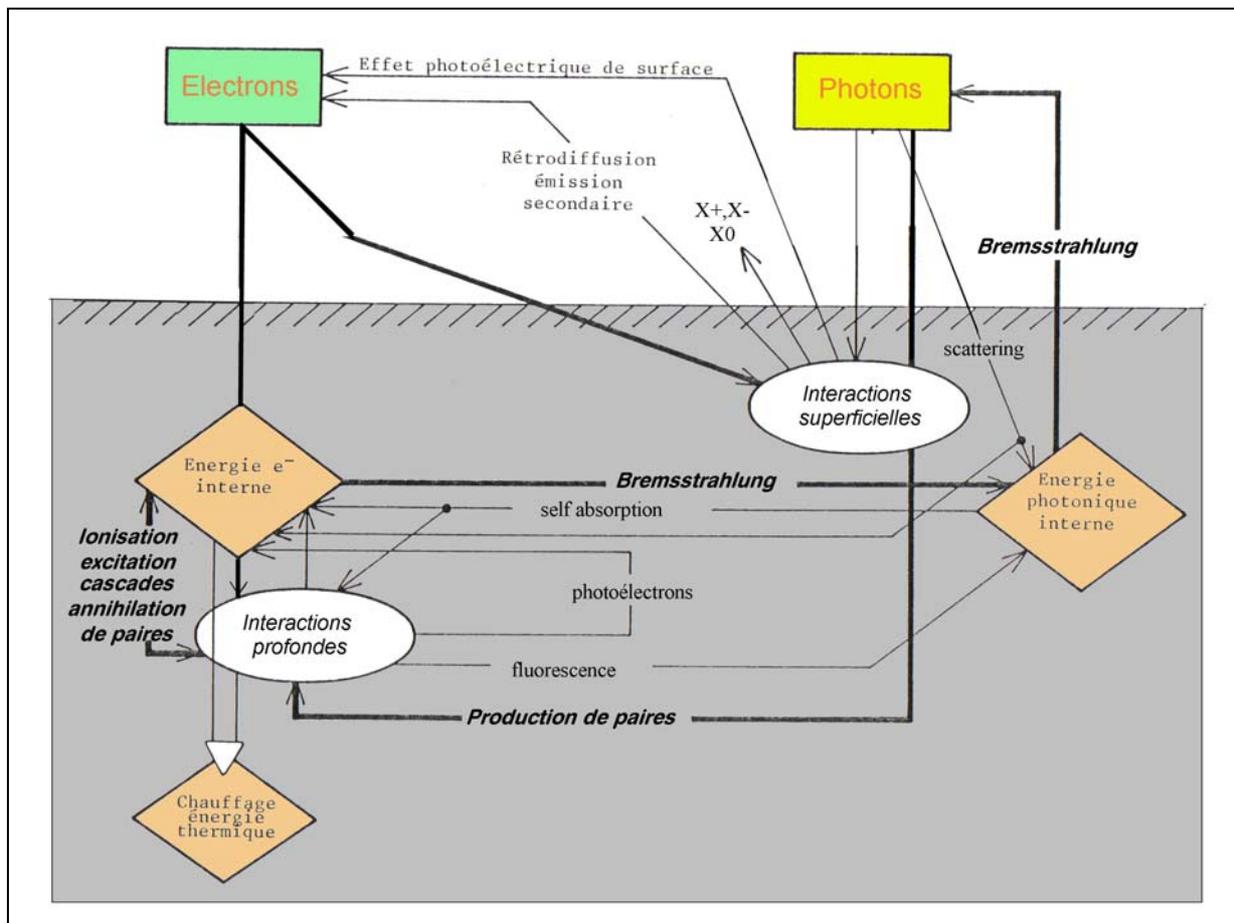
IV. LES INTERACTIONS FAISCEAU-MATIERE

L'analyse de la nature de la surface par le spécialiste du vide se fait principalement avec des instruments utilisant des projectiles comme sondes. Les sous-produits des collisions sont analysés, en général pour déterminer les niveaux d'énergie des matériaux déposés, seules signatures sans ambiguïtés. Nous ne parlerons que des interactions ayant un intérêt dans ce domaine. [J.Arianer <http://hal.in2p3.fr/docs/00/01/59/77/PDF/democrite-00012369.pdf>]

IV-1 L'interaction électrons-paroi

Comme le montre ce diagramme, elle génère de nombreux phénomènes secondaires et sous-produits, mention spéciale faite aux photons (X, UV, IR, fluorescence), qui donnent eux-mêmes des électrons tertiaires par l'effet photoélectrique. Les électrons sont la sonde dont la mise en œuvre est la plus aisée. L'interaction d'un électron avec une surface peut mettre en jeu sa nature corpusculaire (SEM, AES ...) ou ondulatoire (LEED).

Un code permet de simuler cette interaction, d'utilisation très conviviale et qui peut traiter tous les cas: CASINO <http://www.gel.usherbrooke.ca/casino>.



IV-1-1 L'émission secondaire d'électrons

Au sens large, c'est l'émission d'électrons par une surface solide ou liquide bombardée par une particule, chargée ou non. Au sens de ce paragraphe, un électron primaire

d'énergie E_p décoche de la surface δ électrons, δ est alors le coefficient d'émission secondaire total :

$$\delta = \frac{\text{nombre d'électrons secondaires}}{\text{nombre d'électrons primaires}}$$

Ce coefficient dépend de l'énergie primaire et de la nature de la cible comme le montre la figure IV-1-1. La distribution en énergie typique présente 4 populations d'électrons secondaires, chacune ayant son propre coefficient (Fig. IV-1-2):

- les électrons réfléchis (r) qui ont l'énergie incidente sont majoritairement produits à basse énergie, comme nous l'avons dit plus haut
- les électrons rétrodiffusés (η) qui peuvent être soit des électrons primaires repartant de la surface après avoir perdu plus ou moins d'énergie, soit des électrons du métal ayant capté cette énergie
- les électrons secondaires vrais (s) dont l'énergie est < 50 eV, valeur assez arbitraire mais communément acceptée. Ils sont libérés des atomes du réseau par collision inélastique

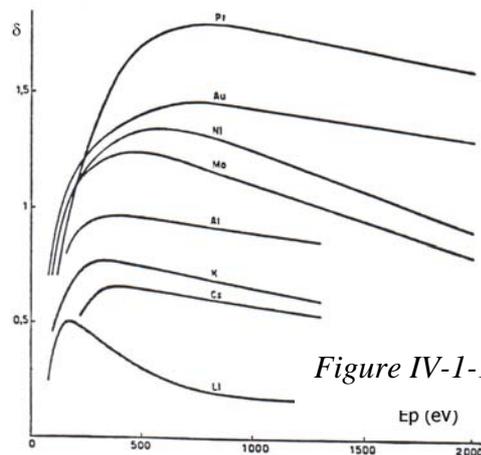


Figure IV-1-1

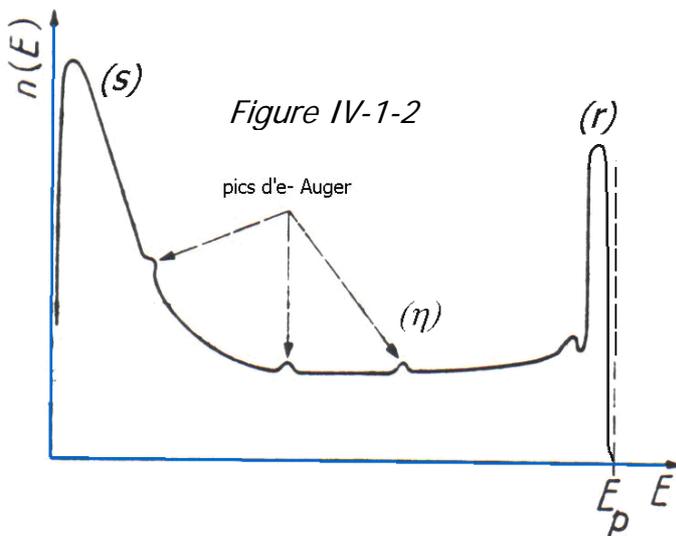


Figure IV-1-2

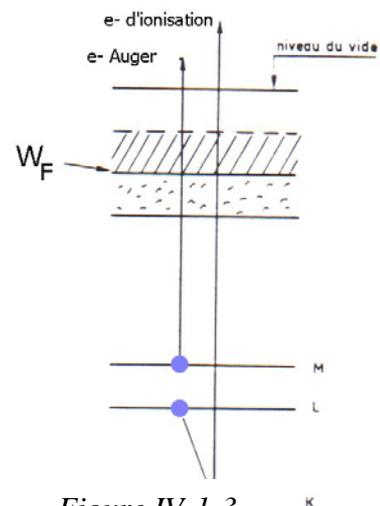


Figure IV-1-3

- à cette émission secondaire de distribution en énergie continue, se superpose une émission de raies discrètes correspondant à des électrons venant de couches profondes des atomes des corps constituant la surface : les électrons Auger (Fig IV-1-3). C'est l'analyse du spectre en énergie de ces électrons Auger qui va permettre de déterminer quel est le matériau émetteur dans la méthode d'analyse AES (Cf §V-2).

IV-1-2 La production de photons

Un faisceau électronique énergétique frappant une surface produit aussi des rayonnements très pénétrants capables de traverser les parois d'une enceinte et de créer des dommages corporels : d'abord les rayons X, dont la gamme de longueurs d'onde s'étend de 0.1 à 10\AA .

Un spectre typique est représenté sur la figure IV-1-4. Il comprend deux composantes : les raies caractéristiques et le spectre continu (Bremsstrahlung ou rayonnement de freinage). Les premières viennent de la collision entre l'électron incident et une couche profonde auquel il cède une part importante de son énergie.

Un photon X est émis quand cet électron manquant est remplacé par un électron d'une couche extérieure. Son énergie, comme celle de l'électron Auger décrit dans le paragraphe précédent, dépend de la structure des niveaux de l'atome percuté et permet donc de l'identifier.

On voit, par exemple, sur le spectre du molybdène les raies $K\beta$ et $K\alpha$ (transitions $M \rightarrow K$ et $L \rightarrow K$, conventions de notation dans le tableau ci-dessous) à 0.62 et 0.7Å qui se superposent au fond. Dans le cas du tungstène, l'énergie n'est pas suffisante pour les produire.

Le Bremsstrahlung, est lié à la décélération de l'électron incident dans le champ électrique des noyaux. Il constitue généralement la partie la plus importante du spectre.

L'intensité totale s'exprime approximativement par : $I = kZE^2$

k étant une constante $\approx 1.5 \cdot 10^{-9}$ pour E exprimée en eV (le terme intensité est issu de la tradition, il s'agit d'un flux d'énergie).

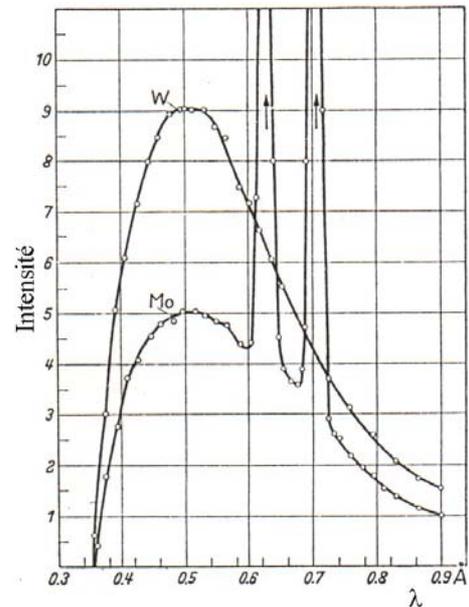
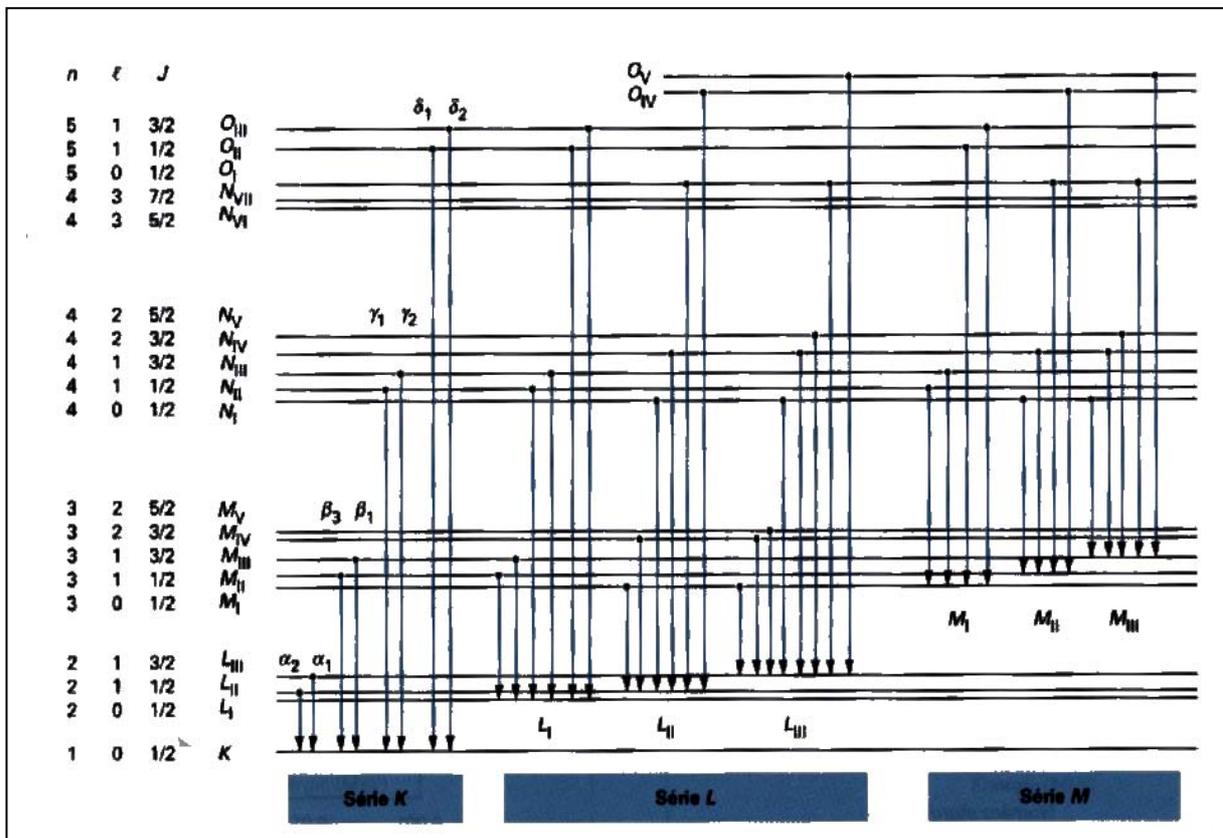
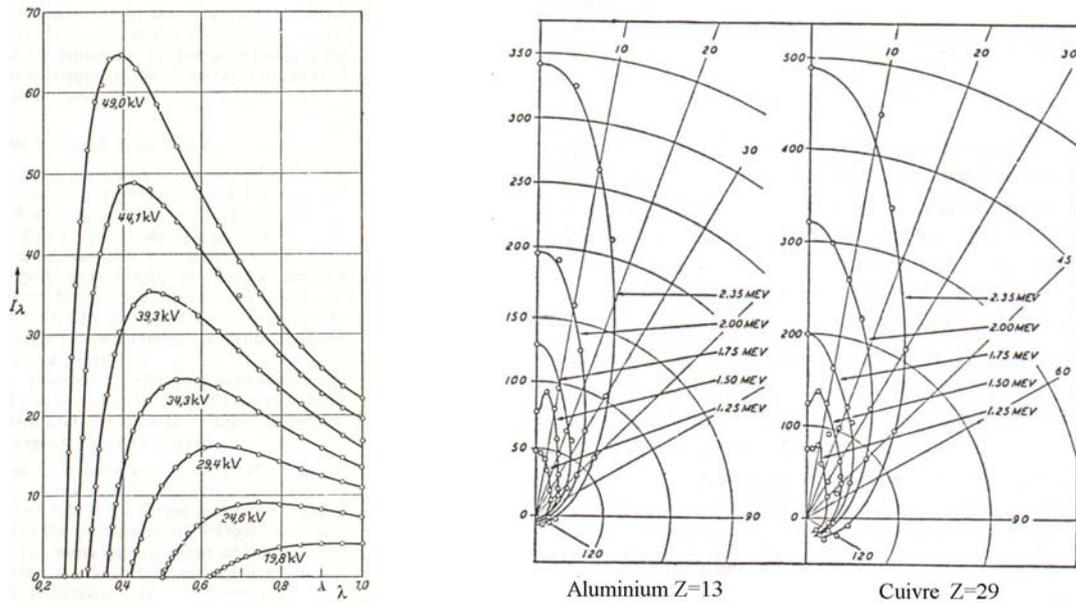


Figure IV-1-4



Les figures IV-1-5 montrent la distribution en énergie de spectres continus pour le platine à différentes énergies incidentes et sa répartition azimutale dans les cas de l'aluminium et du cuivre, le tout pour des cibles épaisses.

Le rayonnement est d'autant plus directif que l'énergie est élevée. La queue de la distribution s'étend jusqu'à la longueur d'onde correspondant à l'énergie E_i .



Figures IV-1-5

Ces photons posent aussi des problèmes sous vide du fait de la production de photoélectrons. Ensuite, à partir de 2MeV, les rayons X font place aux rayons γ . Ces rayons génèrent des neutrons par interactions avec les noyaux des atomes de la cible. Si n_ϕ photons γ d'énergie E_ϕ frappent un matériau de nombre atomique Z , ils produisent N_n neutrons tel que :

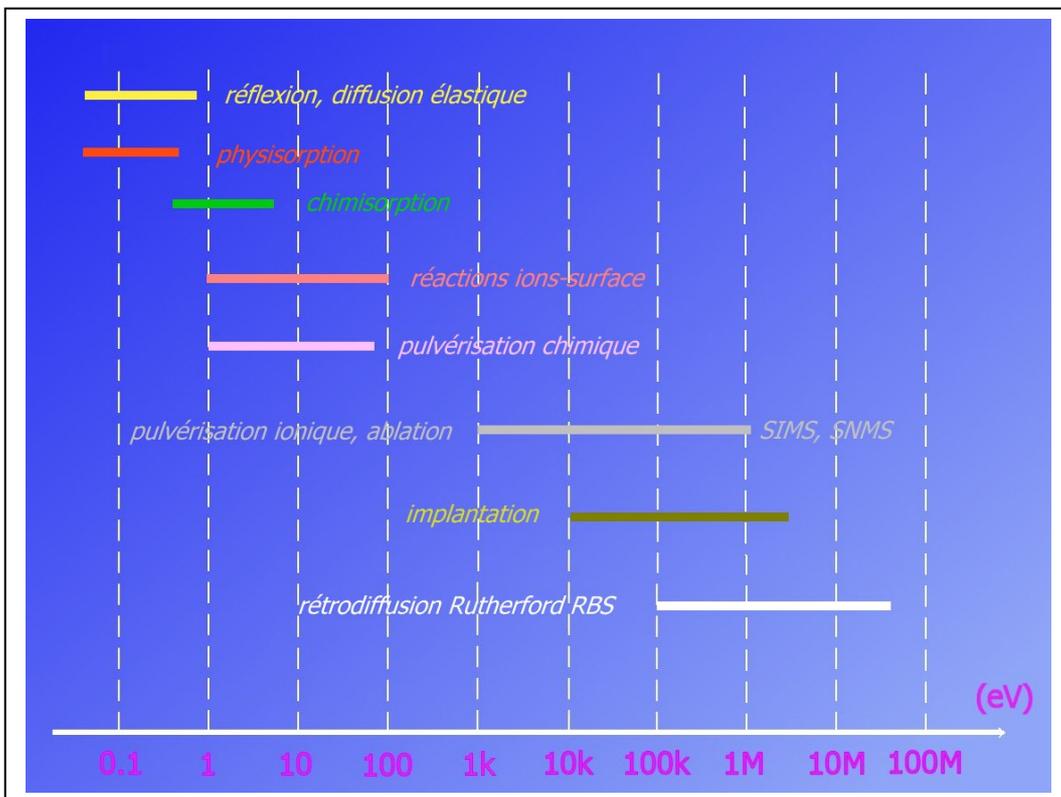
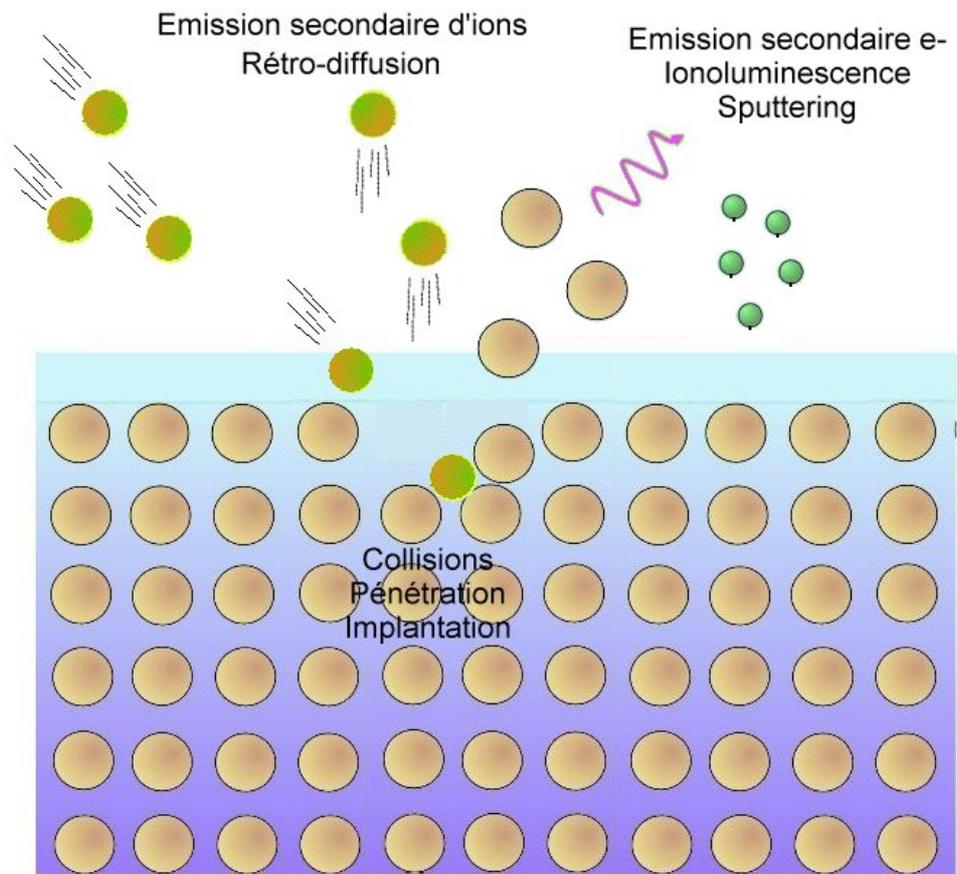
$$N_n = 4.4 \cdot 10^{-5} \sqrt{Z} n_\phi E_{\phi[\text{MeV}]}$$

IV-2 L'interaction ions-paroi

Cette interaction a des applications très nombreuses et constitue un champ de recherches extrêmement fertile. Elle est à la base de plusieurs méthodes d'analyse de surface variant avec l'énergie des ions. On pourra consulter le remarquable article de revue de ces interactions dans un article exhaustif de RSI [V. Grill, J. Shen, C. Evans, R. Graham Cooks. *Rev. Scient. Inst.* 72-8 (2001) 3149]. Dorénavant, on peut simuler ce type d'interaction avec SRIM, très semblable à CASINO : <http://www.srim.org>, GEANT, FLUKA ou MCNP.

IV-2-1 Les pertes d'énergie par ionisation

Elles gèrent tous les phénomènes d'interaction ions-matière (sputtering, implantation, pénétration, émission secondaire ionique ou de neutres). Nous avons décrit l'ionisation comme une collision inélastique dans laquelle la particule énergétique cède de l'énergie au milieu qu'elle traverse.



Il s'ensuit donc, pour elle, une perte d'énergie dE qui est proportionnelle à l'épaisseur traversée dx . On constate qu'en dessous du keV, ce sont les noyaux de la cible qui jouent le rôle prédominant dans la décélération, c'est le régime de pulvérisation. Au-delà ce sont les électrons des cortèges, c'est le régime d'implantation. Soit un ion monochargé de masse m_i , frappant une cible de numéro atomique Z_c et de nombre de masse A , son nombre d'électrons par cm^3 est :

$$N = \frac{\rho N_A}{A} \quad \text{avec } N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$$

La cible est caractérisée par sa constante d'ionisation \mathfrak{I} (on trouve parfois le terme impropre « potentiel d'ionisation » à ne pas confondre avec celui défini précédemment) :

$$\mathfrak{I}_{[\text{eV}]} = 16 Z_c^{0.9}$$

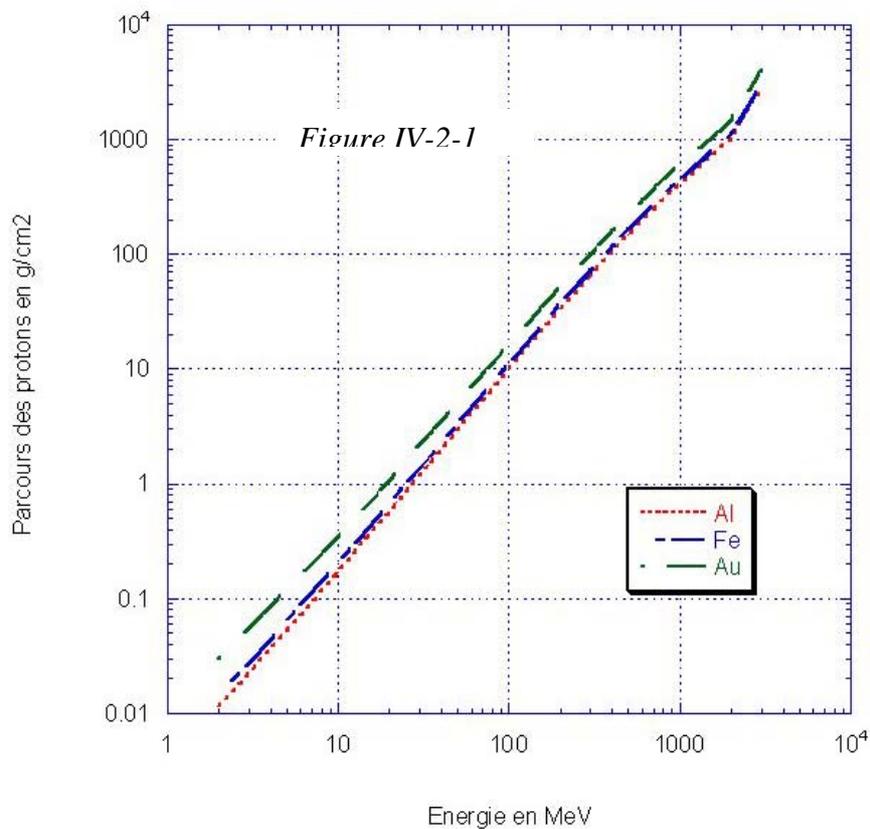
sauf pour H_2 pour lequel il vaut 19.2eV .

On peut retenir la formule pratique exprimant la perte d'énergie :

$$-\frac{dE}{dx_{[\text{MeV.cm}^{-1}]}} \approx 0.3071 \frac{Z_c \rho}{A \beta^2} \left(\text{Ln} \frac{2m_e c^2 \beta^2 \gamma^2}{\mathfrak{I}} - \beta^2 \right)$$

On appelle libre parcours moyen R d'une particule (en anglais « range »), la distance moyenne qu'elle parcourt jusqu'à annulation de son énergie. Il n'existe pas de formule analytique pour le déterminer, on sait que :

$$R \propto \frac{E^2}{m_i \xi_i^2 Z_c N}$$



La figure IV-2-1 donne ce parcours pour une large gamme d'énergie et des matériaux typiques. On note que ce parcours est donné en g/cm^2 , c'est une tradition, on trouve sa valeur en cm en divisant par la masse volumique.

IV-2-2 La pulvérisation

La pulvérisation (« sputtering »), dans son sens le plus général, est l'émission de particules neutres ou chargées issues de la surface bombardée, sans effet thermique. Dans la littérature, une distinction est souvent faite entre l'émission secondaire ionique et l'émission de neutres baptisée de façon restrictive « sputtering ». Si le processus sous-jacent est toujours une ou plusieurs collisions binaires, la théorie très complexe n'est pas aboutie et les formules de quantification qui vont suivre doivent être utilisées avec circonspection.

La théorie la plus couramment utilisée est due à P. Sigmund [P. Sigmund, C. Claussen. *J. Appl. Phys.* 52-2 (1981) 990]. Avec nos notations habituelles, S est le rendement de pulvérisation, quotient du nombre de particules expulsées, sans distinction de charge, au nombre de particules incidentes:

Soient a et ε les rayon atomique et énergie incidente réduits donnés par :

$$a = 0.47 \cdot 10^{-10} \frac{1}{\sqrt{Z_i^{2/3} + Z_c^{2/3}}} \quad \text{et} \quad \varepsilon = \frac{3.25 \cdot 10^{-2}}{Z_i Z_c} \frac{A_c}{A_c + A_i} E_{i[\text{eV}]}$$

En introduisant deux fonctions tabulées $\alpha(A_c/A_i)$ et $S_n(\varepsilon)$ représentées sur la figure IV-2-2, le rendement de pulvérisation S est donné par :

$$S = 76 \cdot 10^9 a \alpha Z_i Z_c \frac{A_i}{A_i + A_c} \frac{S_n}{U[\text{eV}]}$$

U est l'énergie de liaison de surface d'un atome cible, en fait on prend la chaleur latente de vaporisation du solide bombardé exprimée en eV (figure IV-2-3). Cette formule est valable pour des énergies incidentes au-delà du keV. Le seuil en énergie où apparaît la pulvérisation varie de 15 à 35eV.

La pulvérisation croît sévèrement avec l'incidence et l'on constate qu'il en est de même pour les désorptions induites par bombardement qui procèdent globalement de façon similaire.

Les figures IV-2-4 suivantes donnent quelques résultats expérimentaux. On constate que S croît avec la masse de l'ion incident et culmine aux environs de 10keV. A 1keV il est proche de 1 mais dépend du matériau et de ses plans de clivage: Cu, Zn, Ag et Au sont à proscrire dans un environnement bombardé. Les matériaux les moins pulvérisés sont les métaux réfractaires. On améliore très nettement le taux de pulvérisation en bombardant les surfaces avec des agrégats d'atomes (on atteint 20000 avec un agrégat d' Au_{13} à 1MeV !!).

Le spectre en énergie des particules éjectées ressemble à celui des électrons secondaires, cette énergie dépasse rarement quelques centaines d'eV et est plutôt centrée sur 5eV, ce qui est un avantage pour le dépôt de couches minces qui sont plus adhérentes que celles obtenues par vaporisation. Les atomes libérés sont ensuite ionisés et analysés en masse comme en spectrométrie de masse d'ions secondaires ou de neutres (SIMS & SNMS).

L'émission secondaire ionique est un des aspects de la pulvérisation. Le taux de production est en général < 1%. Les mécanismes ne sont pas clairement élucidés sinon que l'effet de base est une éjection cinétique. Les ions sortent avec quelques eV d'énergie. Ils sont accélérés et analysés comme les neutres. L'oxygène exalte ce type d'émission.

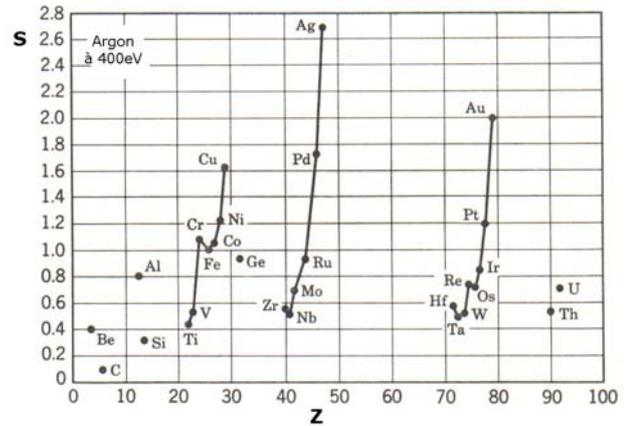
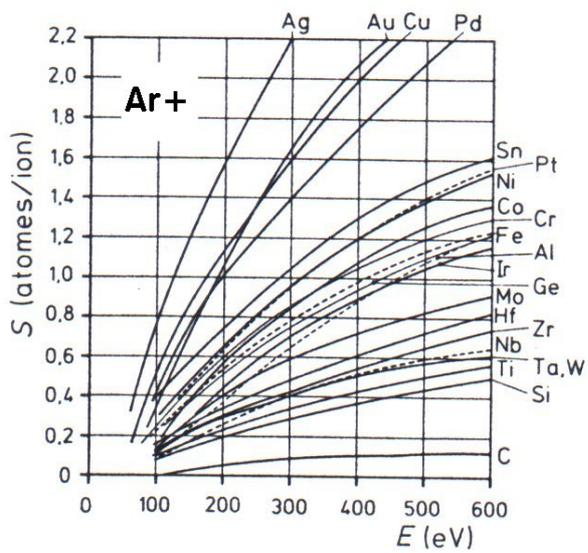
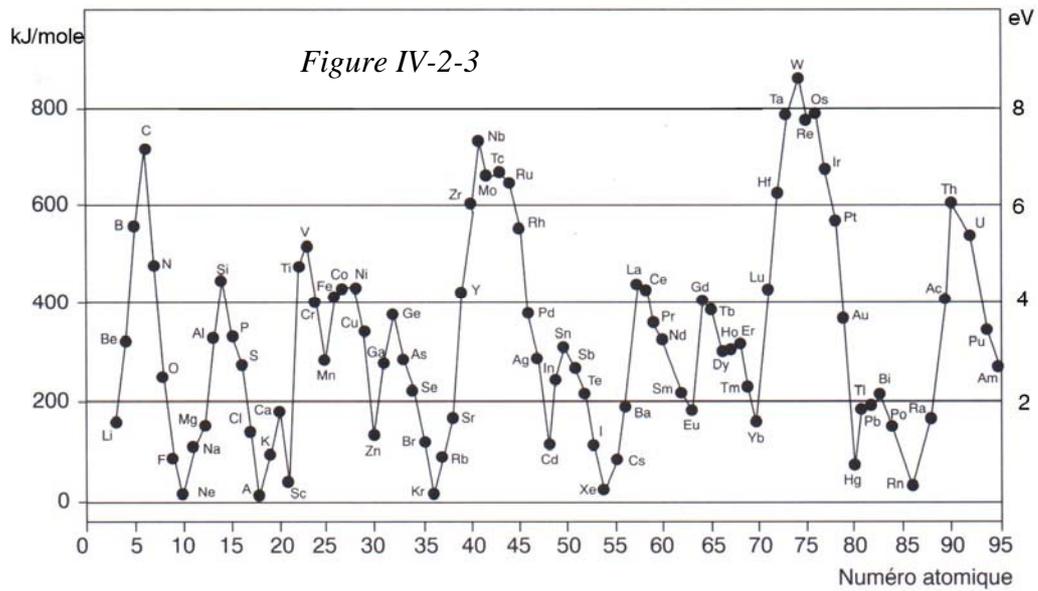
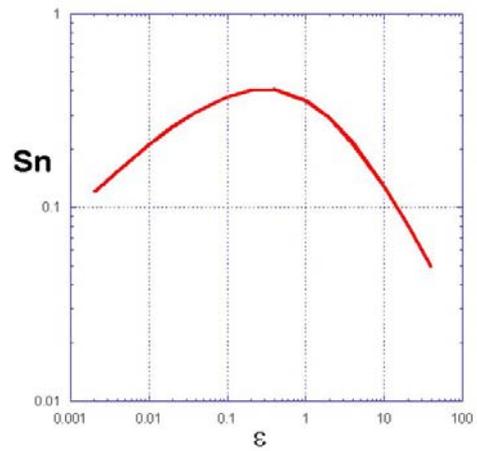
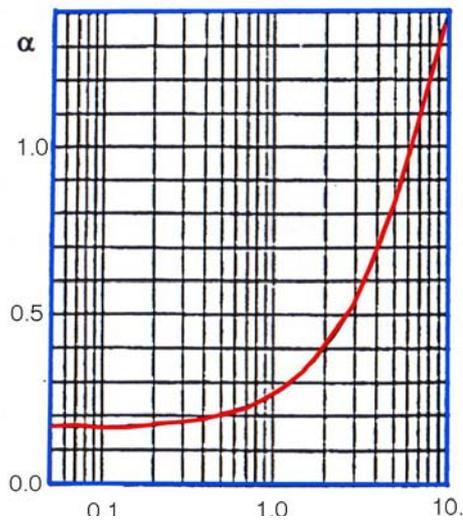
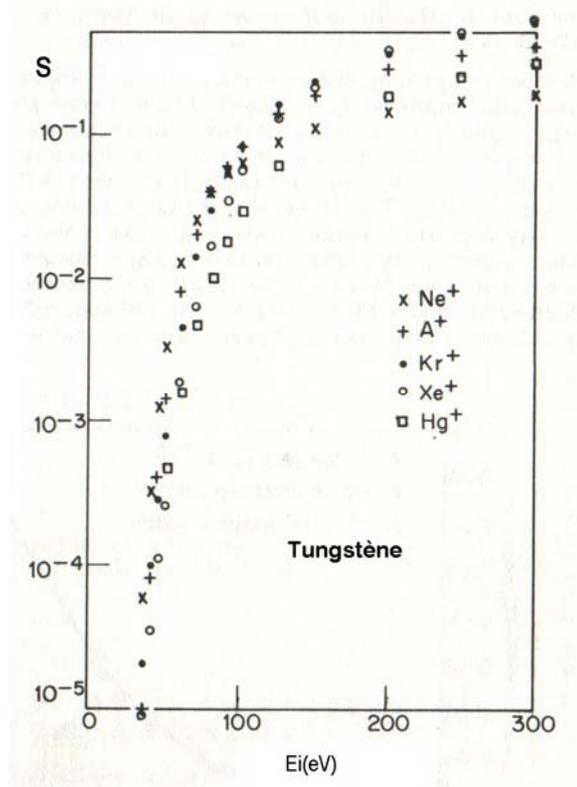
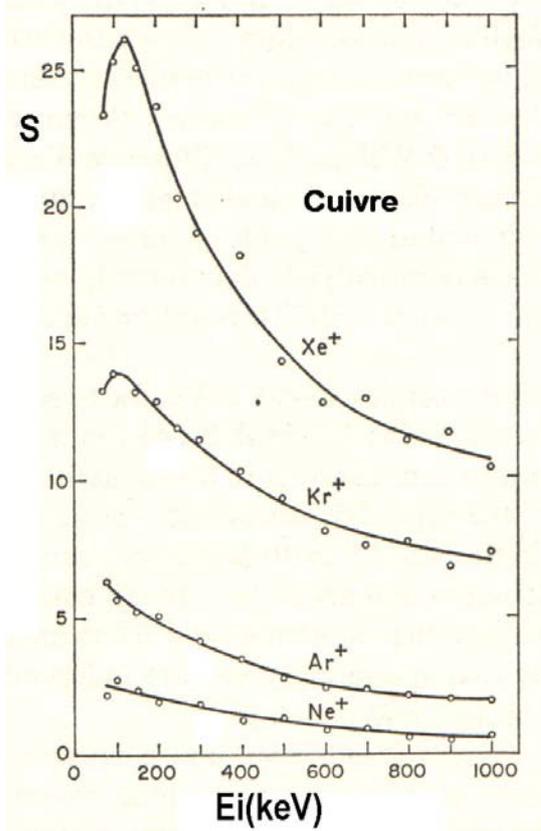


Figure IV-2-4



IV-3 L'interaction rayonnement-paroi

Bien qu'ils aient une masse nulle, les photons véhiculent une énergie E_ϕ de par leur nature ondulatoire :

$$E_\phi = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \text{ en eV} = \frac{12378}{\lambda_{[\text{\AA}]}}$$

On les classe en différents domaines mais ceux d'intérêt pour le vide correspondent à des énergies $>1\text{eV}$, soit du domaine de l'infrarouge à celui des rayons γ .

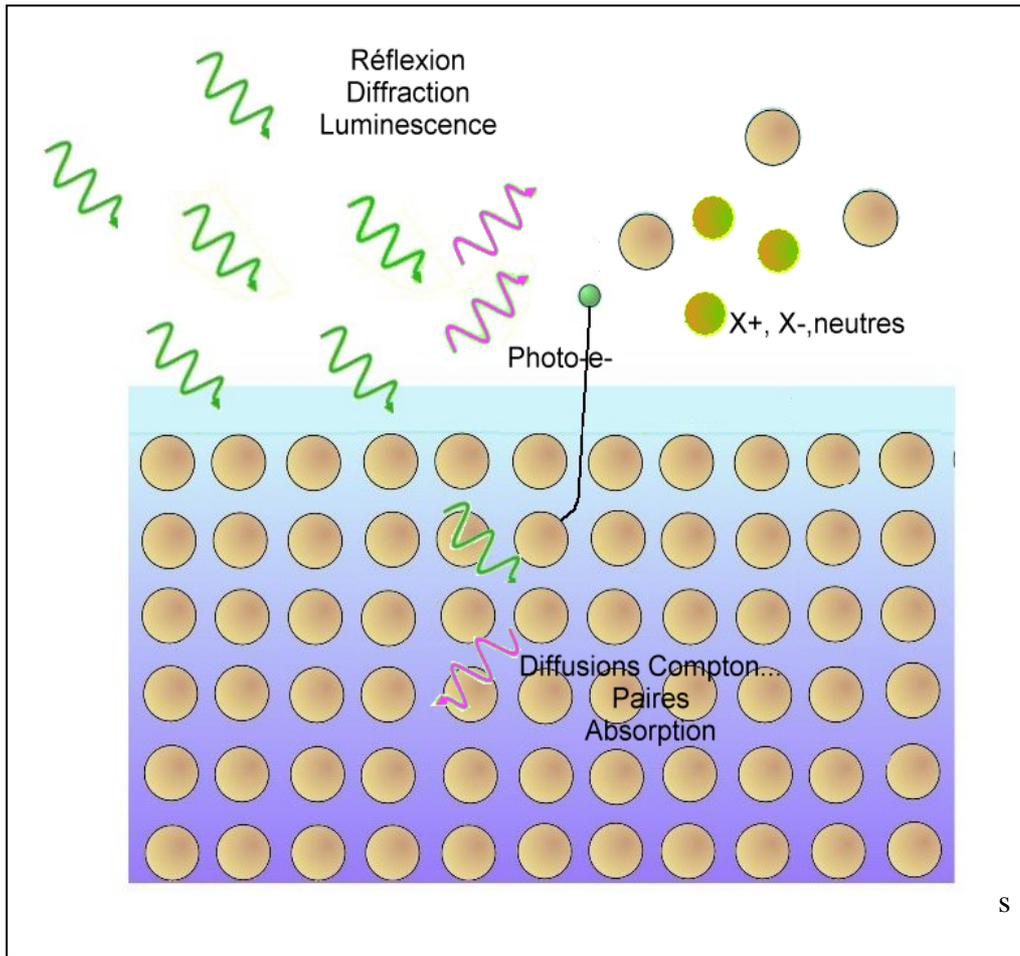
Trois principaux processus intervenant l'analyse des surfaces vont être décrits :

- L'atténuation
- L'effet photo-électrique
- L'interaction laser-matière.
-

IV-3-1 L'atténuation

Les photons ne constituent une sonde efficace des couches de surface que lorsqu'ils ne sont pas complètement « atténués » par ce que l'on appelle la photo-absorption. Les photons sont absorbés dans la matière au travers de trois processus :

- par éjection d'électrons internes aux atomes (absorption vraie ou photoélectrique)
- par altération de la direction de propagation du photon par interaction électrodynamique (diffusion)
- au-delà de 1.022MeV , par création de paires électron-positron.



Si une intensité I_0 de photons traverse une épaisseur x de matière homogène, l'intensité transmise I s'écrit :

$$I = I_0 \exp(-\mu_\ell x)$$

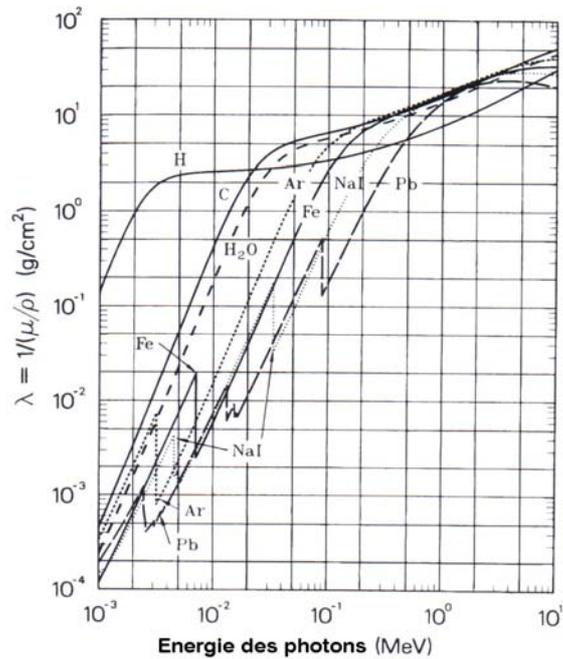
μ_ℓ est le coefficient d'absorption linéique, sommant les trois effets. On introduit la longueur d'atténuation λ par :

$$\lambda = \frac{\rho}{\mu_\ell}$$

ρ masse volumique du matériau, on l'exprime en g.cm^{-3} . Si celui-ci est composite à partir de i éléments de proportion f_i , λ totale se déduit de :

$$\frac{1}{\lambda} = \sum_i f_i \left(\frac{1}{\lambda} \right)_i$$

Les courbes de la figure IV-3-1 donnent les variations de λ pour les matériaux d'intérêt.



IV-3-2 L'effet photo-électrique

L'effet photo-électrique est une émission d'électrons, libérés des bandes de conduction ou de valence du solide par les quanta dont l'énergie est supérieure au travail de sortie. C'est un processus en trois étapes comme l'émission secondaire : pénétration du photon sur quelques couches atomiques, diffusion vers la surface des électrons libérés et franchissement de la barrière.

L'énergie cinétique maximale de l'électron éjecté est donnée par :

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - \Phi \quad h\nu_0 = \Phi$$

ν_0 est la fréquence correspondant au seuil d'émission. Dans le visible, seuls les éléments alcalins émettent des photoélectrons.

On définit alors le rendement quantique η comme le nombre moyen de photoélectrons émis par photon incident.

Dans l'UV et dans le visible, les métaux ont des rendements quantiques $< 10^{-3}$ du fait de leur forte réflectivité pour les grandes longueurs d'onde. Le maximum est autour de 20 à 50 eV correspondant à des photons produits dans les jauges par exemple et qui troublent l'appréciation des pressions ultimes. L'utilisation de sels d'alcalins ou de semi-conducteurs permet d'obtenir des rendements quantiques proches de 1. Avec des rayonnements durs (X et γ), la majorité de ces électrons a moins de 50 eV, mais il y a une faible traîne jusqu'à l'énergie maximale comme le montre la figure IV-3-1 où des photons de 1.5 keV frappe une surface d'or.

Il apparaît des discontinuités dans la courbe d'intensité de photoélectrons en fonction de l'énergie correspondant aux différentes couches internes. On retrouve un peu le phénomène des discontinuités d'absorption et des raies Auger dans l'émission secondaire.

L'effet photo-électrique peut se généraliser à l'émission d'électrons à partir de couches profondes ce qui, nous l'avons dans le § III-2, nécessite des photons X ou γ . Le cortège électronique, alors fortement perturbé, se réarrange.

Un électron d'une couche moins profonde vient combler la lacune et l'énergie qu'il libère dans cette transition peut être restituée sous forme d'un photon (fluorescence), par l'éjection d'un électron (effet Auger) ou plusieurs électrons (cascade Auger). La figure IV-3-3 montre une telle cascade dans le xénon: un électron K est éjecté remplacé par un de la couche L. Celui-ci est remplacé par un électron de $M_{4,5}$. L'énergie libérée chasse un autre électron $M_{4,5}$, etc. Le résultat final est l'obtention d'un ion multichargé Xe^{8+} et des renseignements très précis sur les couches L, M, N et O par analyse des énergies des électrons émis.

Cette détection des niveaux d'énergie est à la base de la spectrométrie photo-électronique.

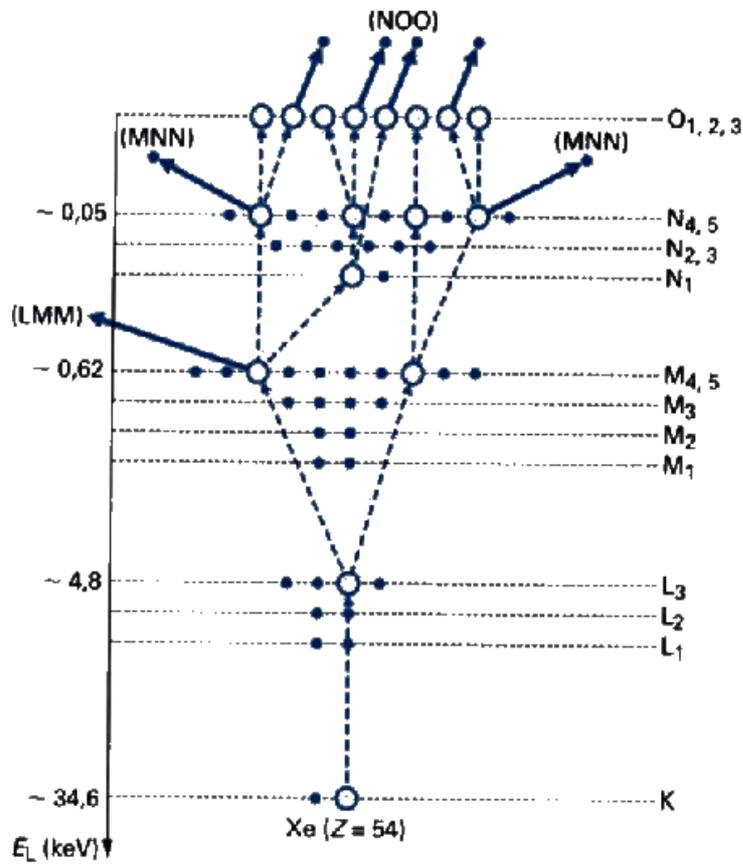
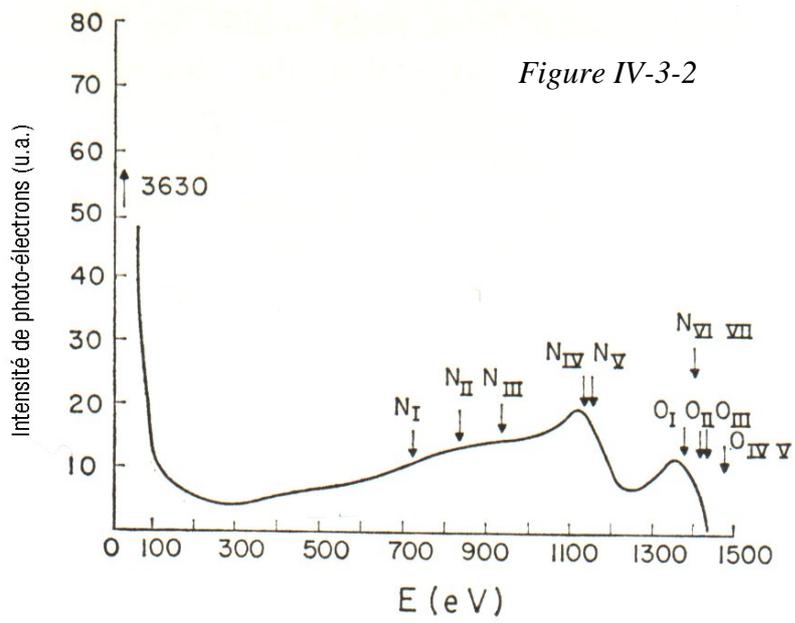


Figure IV-3-3

V. LA CARACTERISATION DES SURFACES

<http://www.uksaf.org/tech/list.html>

C'est un domaine extrêmement vaste correspondant à une physique en pleine expansion, plutôt du ressort du chercheur que du spécialiste du vide.

Celui-ci peut, néanmoins, être amené à utiliser des instruments d'analyse des surfaces dans la mesure où les surfaces contribuent à l'évolution de la pression quand elles sont sous vide. Ces instruments complexes doivent être, plus que tout autre, mis en œuvre de façon réfléchie par une compréhension des phénomènes mis en jeu, aidée, nous l'espérons, par tous les discours précédents.

Excitation		Photons	e ⁻	X ⁺
Emission	Photons	XRD _r XRD _f XRF	EMP	PIXE
	e ⁻	ESCA PES AES	SEM AES MEB LEED	SEM AES
	X ⁺	SMSL		SIMS RBS

XRD _r	Diffraction X	PES, XPS	Spect. photoél.	AFM	Atomic Force Microscopy
XRD _f	Diffusion X	AES	Spect. e ⁻ Auger	STM	Scanning Tunnel Microscopy
XRF	Fluorescence X	SEM	Micros. e ⁻ second.		
EMP	Microsonde él.		LEED	Diffraction e ⁻ lents	
PIXE	Emission X par impact ionique	SMSL, LAMMA	Spect. de masse à sonde laser	MEB	Micros. él
ESCA	Spectroscopie él. pour anal. chimiq.		SIMS	Spect. ions second.	
			RBS	Rétrodiffusion de Rutherford	

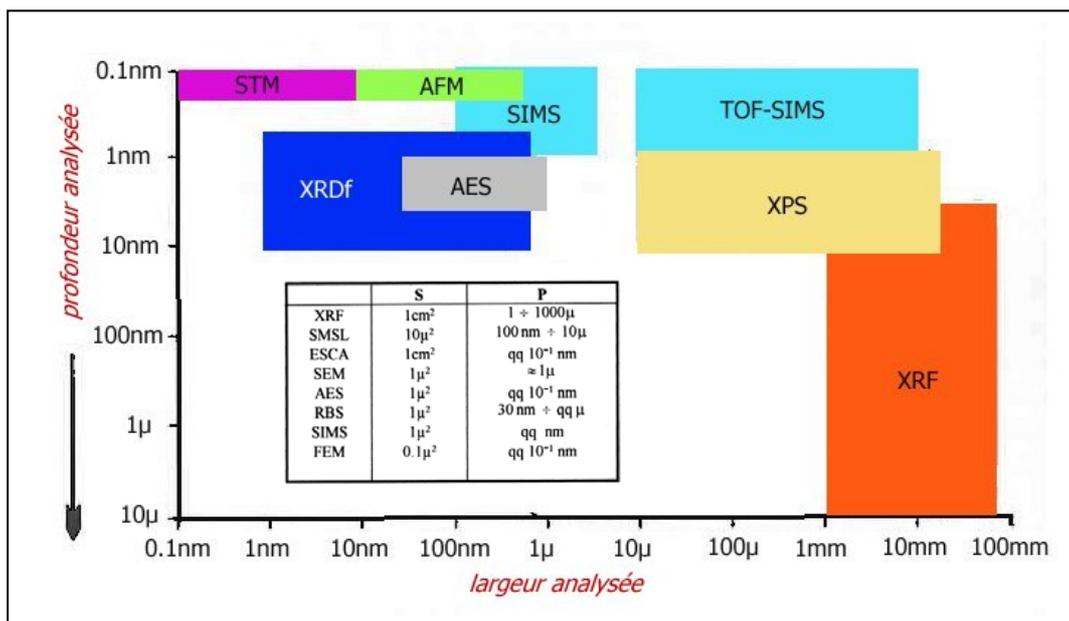
Les tableaux donnent quelques méthodes à partir de plusieurs types d'excitation et les champs balayés. Les surfaces sont caractérisées par l'émission de particules en réponse à ces excitations (photons, électrons, ions, atomes neutres).

Nous ne décrivons que les méthodes analytiques pertinentes dans le domaine du vide des grands instruments: AES, ESCA, RBS et SIMS.

Elles utilisent des électrons ou des photons comme excitation et examinent les caractéristiques des sous-produits résultants : électrons et ions.

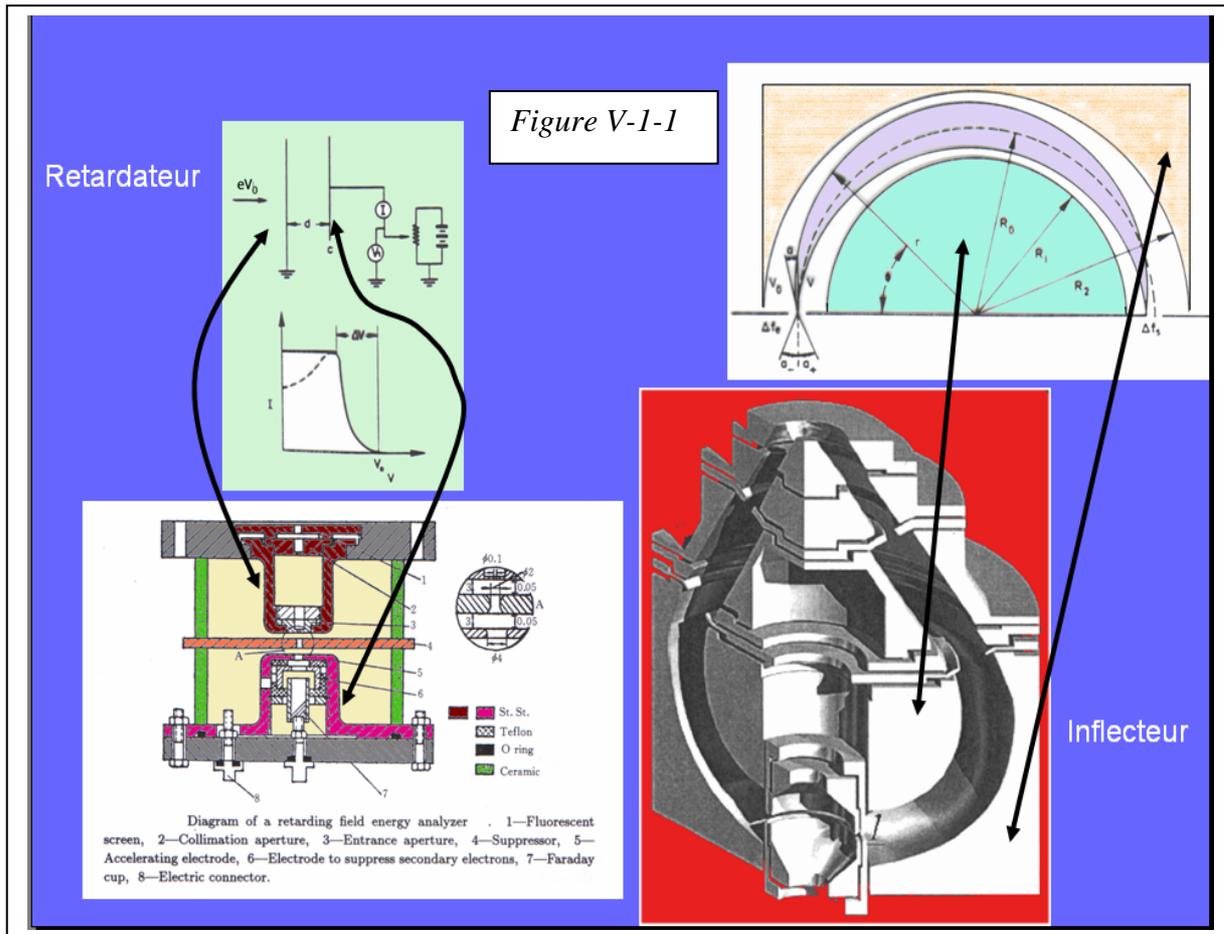
Explicitons quelques termes généraux. **La spectrométrie** est la mesure quantitative des éléments constituant une grandeur liée à un phénomène composite en fonction d'un paramètre (radiation en fonction d'une longueur d'onde, intensité en fonction d'une énergie ou d'une masse...). **Un spectromètre** est un appareil effectuant la décomposition de cette grandeur. **La spectroscopie** est plus qualitative.

Renseignement	Méthode	Vide requis
Analytique	AES XRF RBS LAMMA SIMS XPS – ESCA	Ultravide Vide conventionnel Vide conventionnel Vide conventionnel Ultravide + gaz Ultravide
Morphologique	MEB AFM STM	Vide conventionnel Non Ultravide/Atmosphère
Structural longue distance	XRD LEED	Non Ultravide
courte distance	STM	Ultravide



Par exemple, dans le **spectromètre optique**, on utilise un élément dispersif des radiations, soit un prisme, soit un réseau ou un cristal. On sait parfaitement relier la position géométrique d'une ligne spectrale à la longueur d'onde (ou fréquence) correspondante.

Un autre type de spectromètre rencontré fréquemment dans ces méthodes d'analyse est l'**analyseur électrostatique** d'énergie de particules chargées (Figure V-1-1). Il est à potentiel retardateur ou à inflecteur. Dans le montage retardateur, une grille est interposée entre la source de particules et le détecteur. Cette grille est polarisée de façon à repousser les particules émises. (Si $E_2 > E$, la particule passe, sinon, elle est repoussée). De la courbe $I_p = F(E)$, on peut déduire le spectre en énergie des particules émises. Le système n'est pas dispersif.



Dans le montage à prisme ou à inflecteur, deux électrodes, le plus souvent cylindriques ou sphériques, sont polarisées sous V de façon à infléchir le faisceau de particules. Le rayon d'équilibre R est tel que :

$$\frac{RV}{E} = Cte$$

E étant l'énergie de l'ion sur la trajectoire moyenne. Le système étant dispersif en énergie, une fente de définition devant le détecteur permet de faire la sélection par balayage de V .

V-1 La surface pour le technicien du vide

Toute enceinte est close par des parois solides. La surface de ces parois en regard du vide est une interface qui régit les interactions avec le milieu intérieur. Elle présente un arrangement de motifs d'atomes, de molécules et d'ions bien différent de l'arrangement périodique situé à l'intérieur du solide. Elle voit l'air de temps à autre et garde la mémoire, en plus de celle de ses étapes d'élaboration et d'usinage, des traitements qu'elle a subit.

Les interactions auxquelles elle est soumise sont nombreuses. Ce sont d'abord des chocs avec les particules du gaz résiduel. La surface va plus ou moins les réfléchir, les adsorber, les accommoder ou les absorber. Ensuite, il y a les interactions avec les faisceaux que nous avons décrites ci-dessus. Enfin, la surface est l'« ouverture » du solide sous-jacent vers le vide : elle désorbe les particules qui diffusent de l'intérieur mais les particules qu'elle a adsorbées peuvent aussi diffuser vers l'intérieur.

Une surface brute n'est pas une frontière franche entre le vide et un solide parfaitement organisé dans l'arrangement de ses atomes constituants. Il y a une zone de transition de

quelques dizaines de nm, dont la constitution et l'organisation indiquent principalement comment elle a été générée et les corps qui l'ont baignée. Contrairement à sa définition mathématique, elle a une « épaisseur » de quelques couches atomiques.

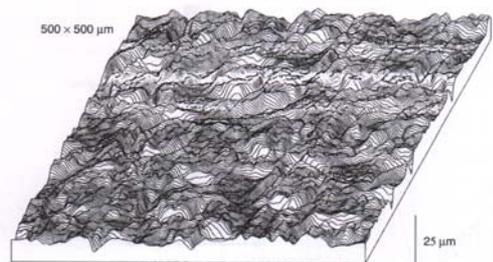
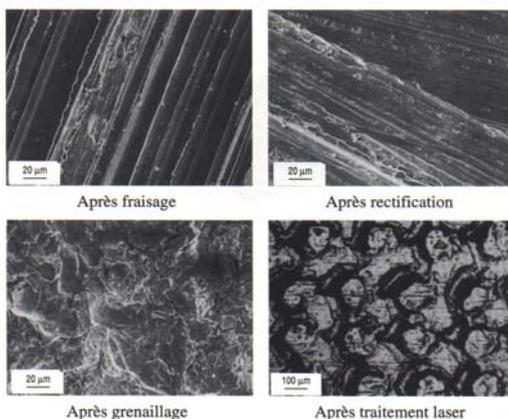
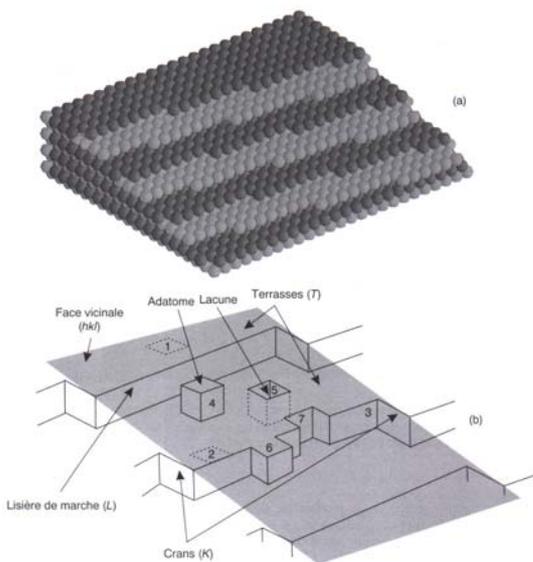
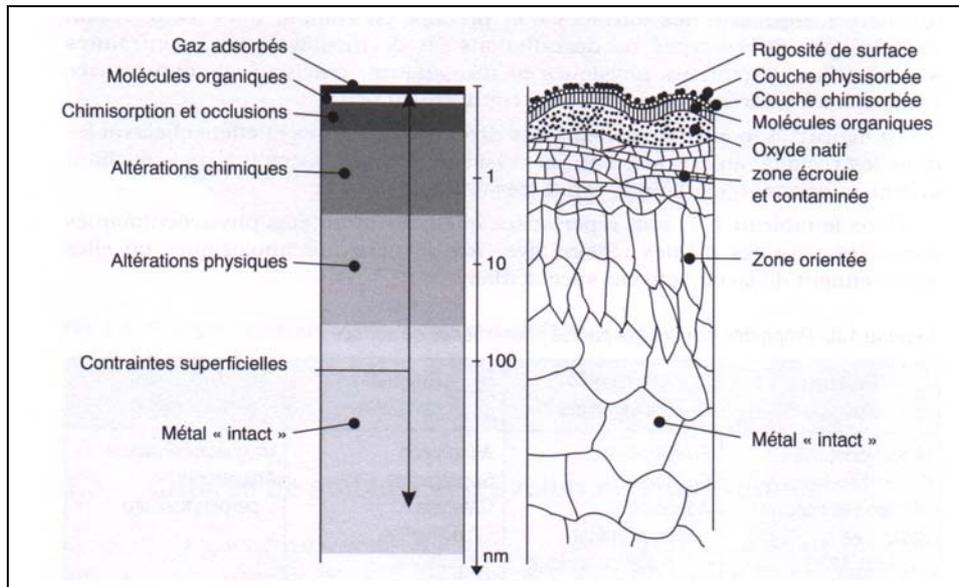


Fig. 6. — Aspects de surfaces après différents traitements mécaniques effectués sur un acier au carbone.

Figure V-1-2

Du vide vers l'intérieur du métal, on rencontre successivement des couches de gaz adsorbés, de molécules organiques puis une couche plus ou moins épaisse d'oxyde. Suit une couche écrouie composée de grains métalliques très désordonnés révélatrice de la coupe et de l'usinage de la surface, qui se structure peu à peu jusqu'à 100nm, enfin, le métal.

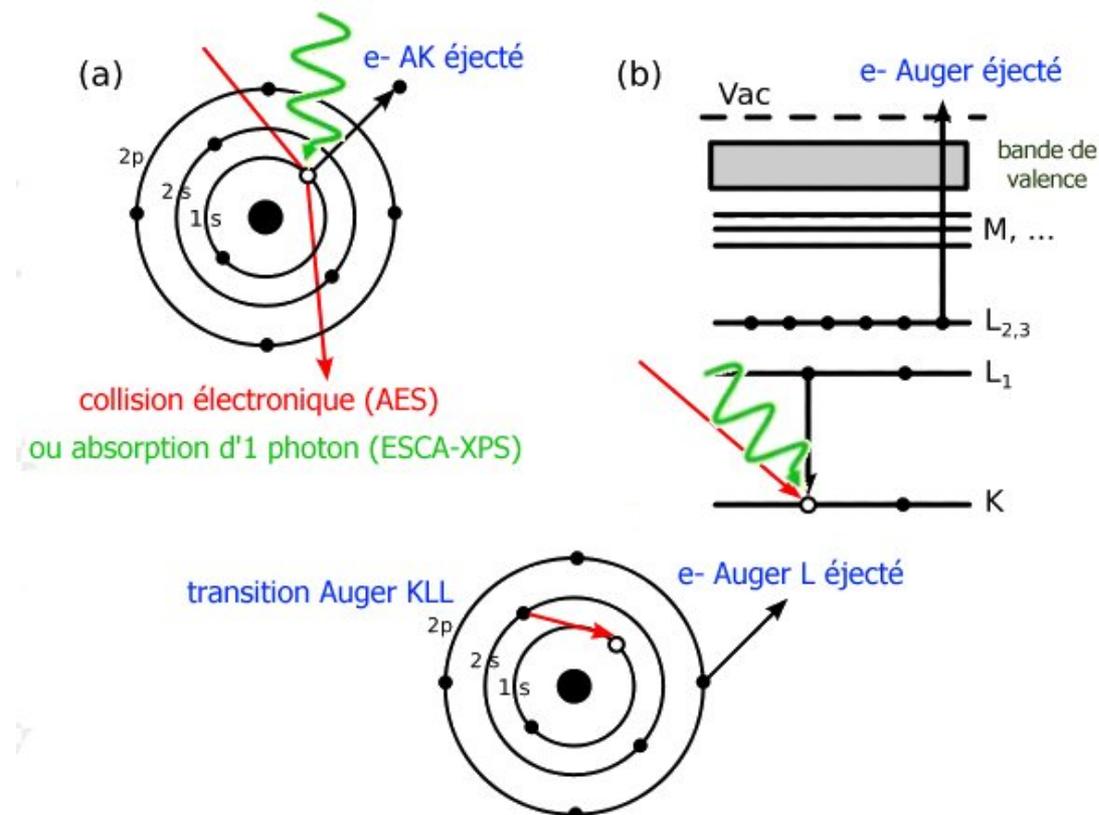
Les métaux usuels, en profondeur, sont plutôt des agrégats de grains à structure de cristal parfaite, mais orientés au hasard, que des arrangements atomiques parfaitement organisés en réseaux. Quelques opérations de façonnage, telle le laminage, permettent d'avoir une meilleure cohésion d'orientation de ces grains.

La surface correspond à une discontinuité du réseau cristallin, le nombre des voisins d'un atome n'est plus ce qu'il est dans le volume. L'équilibre des forces est rompu et les atomes de surface ont tendance à le rétablir en créant des liaisons nouvelles avec les particules du milieu environnant.

Si l'on prend une surface propre obtenue par clivage et maintenue sous ultravide lointain, elle ressemble à la figure V-1-2. Outre les défauts topologiques (marches, terrasses et crans), on trouve des lacunes et des atomes absorbés (adatoms).

La surface la plus souvent rencontrée par le technicien du vide et malgré ses précautions est, d'une part plus rugueuse parce qu'usinée et d'autre part contaminée par des adsorbats qui réagissent plus ou moins avec le solide, qui diffusent en surface ou en profondeur [COR98]. Du fait de ces défauts morphologiques la surface physique est plus grande que la surface géométrique (parfois d'un facteur 100 à 2000 !), ce qui pose, par exemple, le problème de la mesure absolue des taux de dégazage.

V-2 La spectrométrie à excitation électronique Auger (AES)



V-2-1 Le processus Auger

On l'a évoqué dans le §IV-3-2. Il intervient dès qu'un atome subit une perturbation énergétique susceptible de libérer un électron de couche profonde (le plus souvent K ou L). Un des résultats est le réarrangement du cortège qui peut amener un électron d'une couche voisine à combler le vide laissé, ce qui libère une quantité d'énergie susceptible d'éjecter hors de l'atome un troisième électron. Exemple : l'éjection d'un électron de la couche K entraîne une lacune comblée par un électron de la couche L qui permet l'éjection d'un électron de la couche M, on parlera d'une transition Auger KLM (Figure V-2-1). Il est clair que l'électron éjecté a une énergie très précisément connectée aux niveaux d'énergie de l'atome considéré, cette énergie étant dégradée à la traversée de la surface, ce qui limite la profondeur d'analyse à quelques dixièmes de nm :

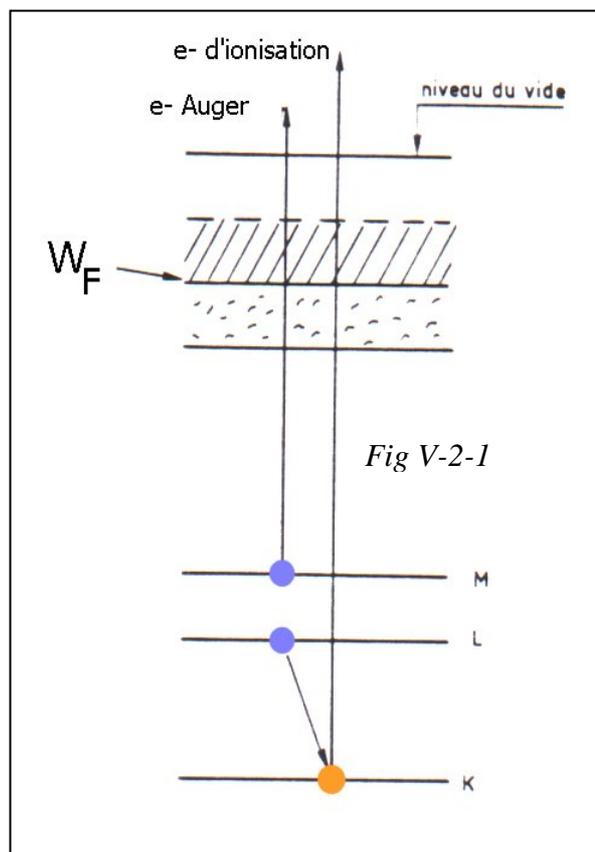
$$E_c \approx E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}} - \Phi$$

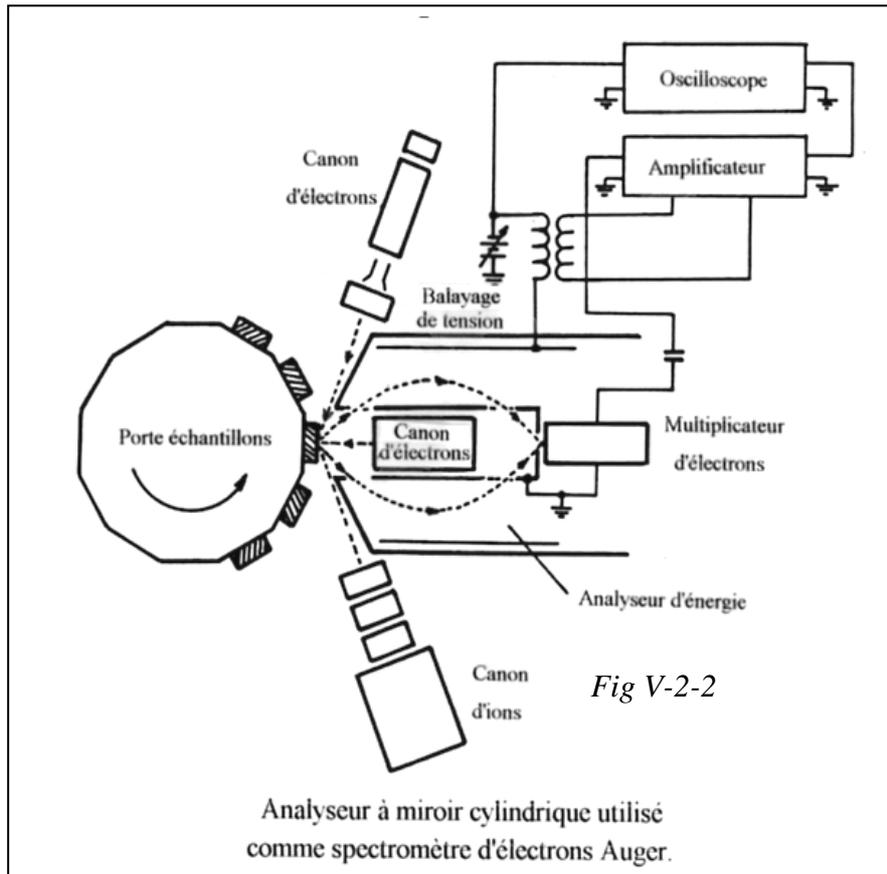
où E_c est l'énergie cinétique de l'électron Auger et Φ le travail de sortie du substrat, les autres énergies étant celle correspondant aux 3 niveaux concernés. Ce résultat est exploité dans la spectrométrie Auger.

Nous avons vu, dans le §IV-3-2 qu'il peut se produire aussi une cascade Auger, avec éjection de plusieurs électrons.

Outre l'émission d'un photon, un autre résultat exploité dans la spectroscopie de type ESCA est l'éjection d'un électron secondaire, dit d'ionisation sur la figure V-2-1, d'énergie :

$$E_c = E_i - E_K - \Phi$$





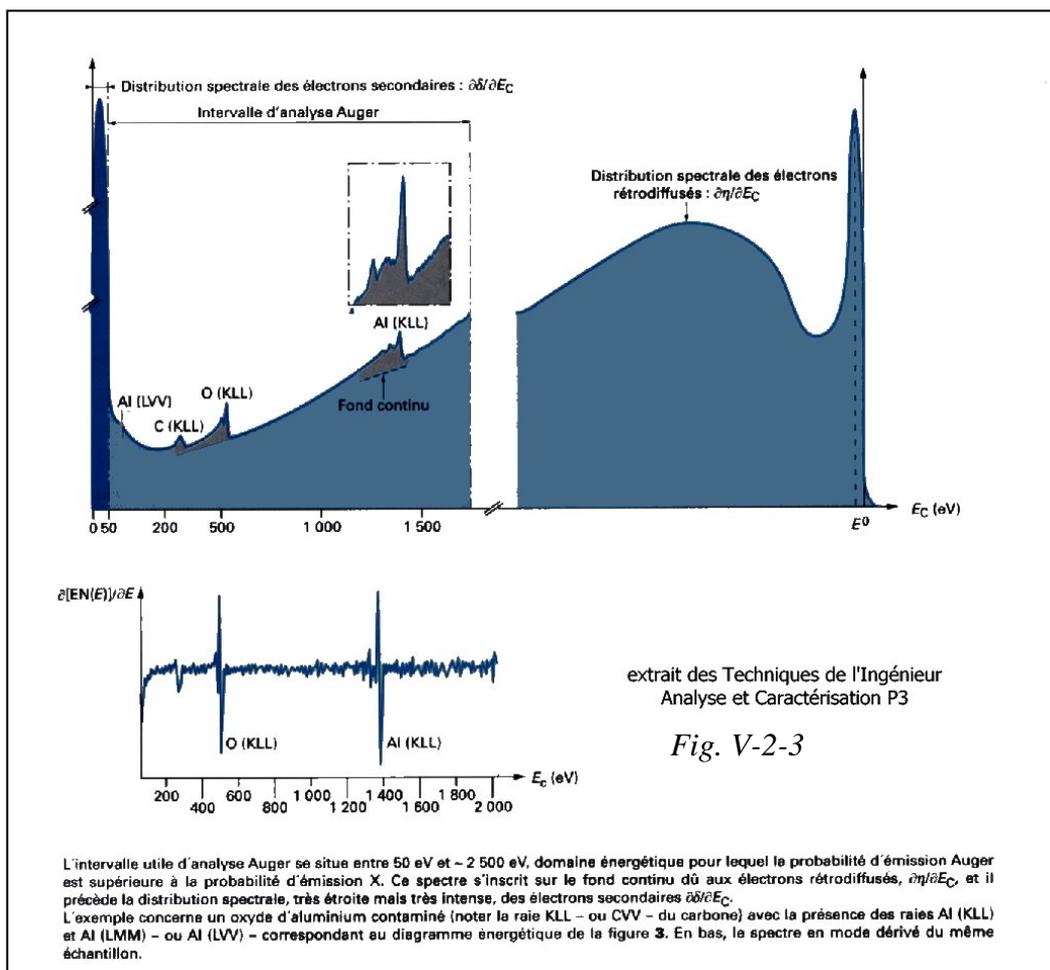
V-2-2 L'analyse

Elle utilise des électrons comme moyens d'excitation. Ceux-ci sont, aujourd'hui, les plus employés en analyse de surface et ce, parce que la technologie des sources d'électrons est bien maîtrisée (canons) et qu'elle nécessite un appareillage restreint pour être mise en œuvre.

Le dispositif expérimental (fig. V-2-2) est placé en ultravide pour éviter une couche de gaz adsorbé qui dégrade la qualité de l'analyse.

Le spectre obtenu est conforme aux figures IV-1-2 et V-2-3, les pics Auger sont dans le bruit de fond. Par modulation du courant collecté et dérivation du signal. L'identification des corps se fait à partir de tables de spectres de transition. L'interprétation et la mesure quantitative sont délicates, du fait, entre autres, des déplacements chimiques des niveaux quand un corps est inclus dans une molécule.

Cette méthode est très employée en micro-électronique par exemple. Elle peut être couplée à un spectromètre de type ESCA ou ScEM dans le même instrument. Elle permet au spécialiste de l'ultravide de dépister toutes les contaminations possibles d'une surface propre et l'évolution de celle-ci en fonction des différents traitements.



V-3 La spectroscopie à excitation photonique ESCA ou XPS

Elle a l'avantage de pouvoir caractériser des surfaces isolantes du fait de l'absence de charge du photon et l'inconvénient de concerner des surfaces larges ($\sim 1\text{cm}^2$). Les dégâts d'irradiation sont plus faibles qu'avec des électrons. Les photons correspondent à :

- des radiations infrarouges (IR) pour $800 < \lambda < 10^6$ nm.
- La lumière visible pour $400 < \lambda < 800$ nm.
- Des radiations ultraviolettes pour $10 < \lambda < 400$ nm.
- Des rayons X pour $1.5 \cdot 10^{-2} < \lambda < 10$ nm.
- Des rayons γ pour $10^{-5} < \lambda < 1.5 \cdot 10^{-2}$ nm.

Les sources sont des corps chauffés pour l'infrarouge (lampes Hg, W) et le visible ; des corps bombardés (en général par des électrons) pour le reste. Le rayonnement synchrotron couvre l'infrarouge et l'ultraviolet. La longueur d'onde intéressante est sélectionnée par un monochromateur.

Le laser mérite une mention spéciale puisqu'il émet une lumière déjà monochromatique et que les lasers à colorants sont légèrement accordables.

Dans cette spectrométrie (Figure V-3-1), la surface étudiée est bombardée par un flux de photons mono-énergétiques d'énergie $h\nu$ parfaitement connue, principalement des X. Les électrons produits par photoémission sont analysés en énergie. A la détection, on obtient un spectre qui est synchronisé avec le balayage de l'analyseur en énergie. La figure V-3-2 montre ce qu'il advient des photoélectrons produits dans la zone superficielle.

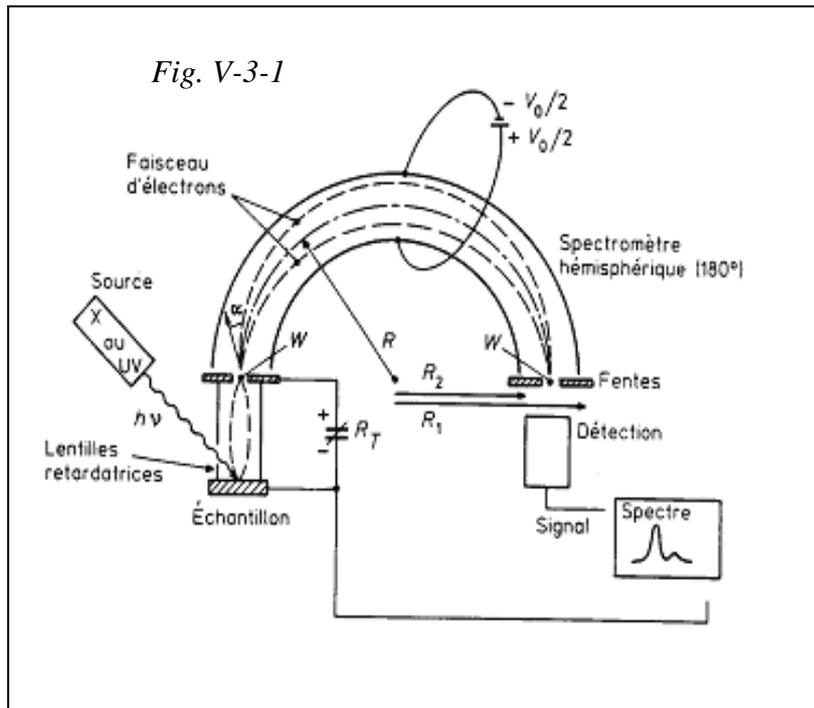
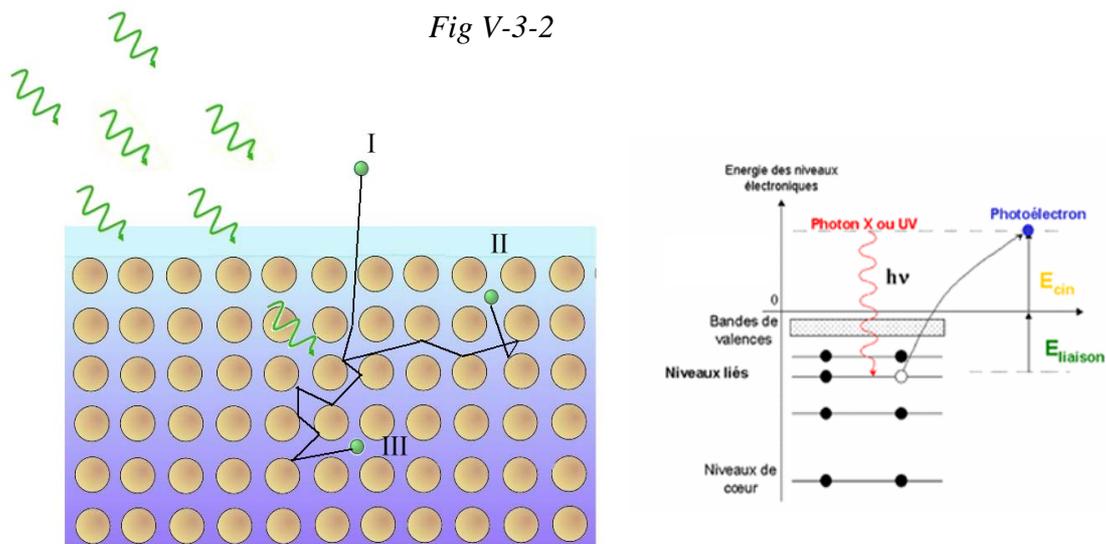


Fig V-3-2

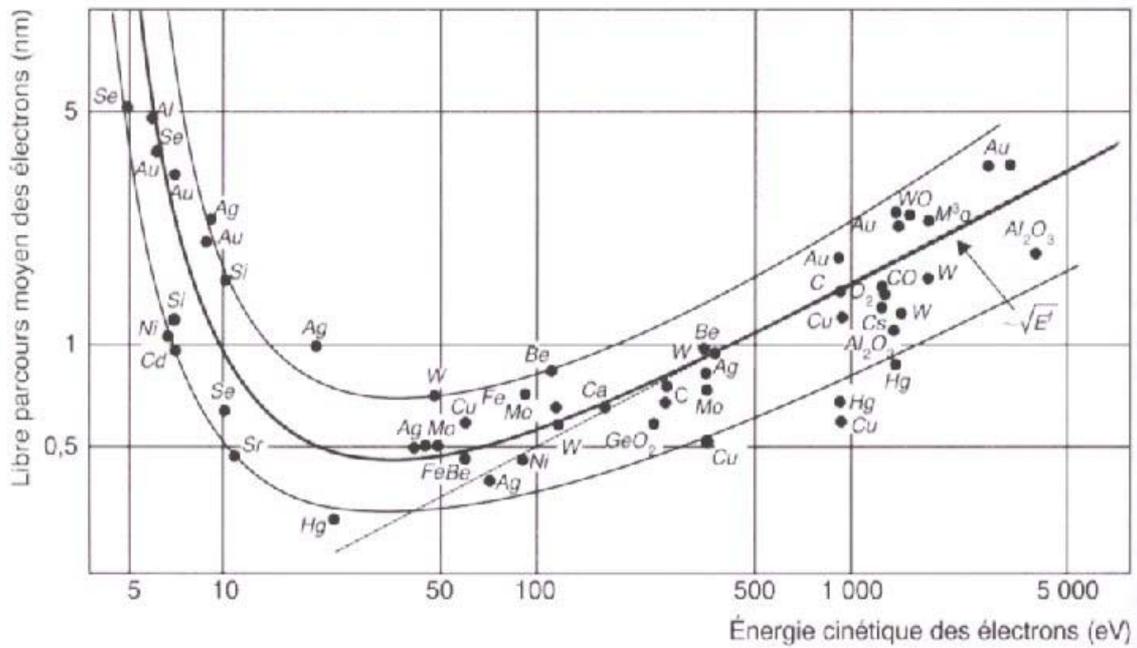
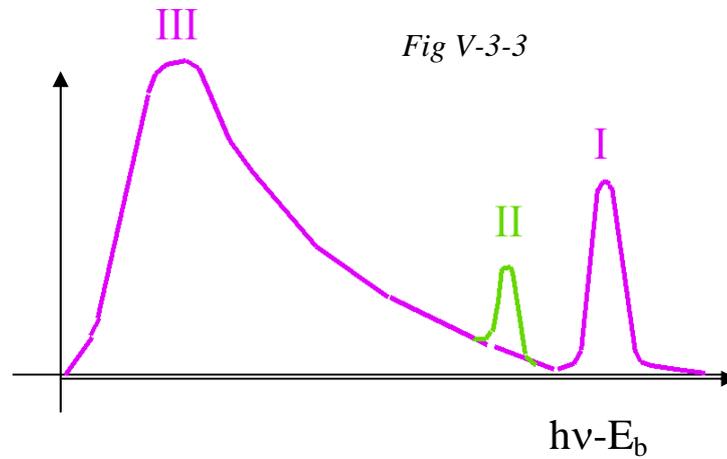


L'énergie d'un quantum $h\nu$ libère un électron du cortège des atomes du produit composant la surface, avec une section efficace liée à la position de cet électron (couche et sous-couche) si $h\nu$ est supérieure à son énergie de liaison E_b . La différence $h\nu - E_b$ est consommée en énergie cinétique E_c de l'électron libéré. Celui-ci peut sortir directement (cas I) ou subir un ou plusieurs chocs inélastiques qui le ralentissent (cas II et III). Un exemple de spectre en énergie des électrons venant de la même sous-couche est donné sur la figure V-3-3.

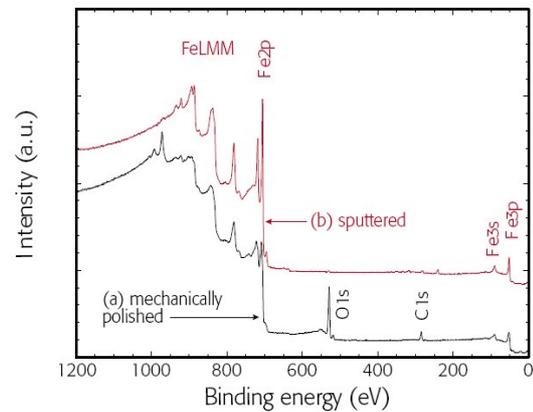
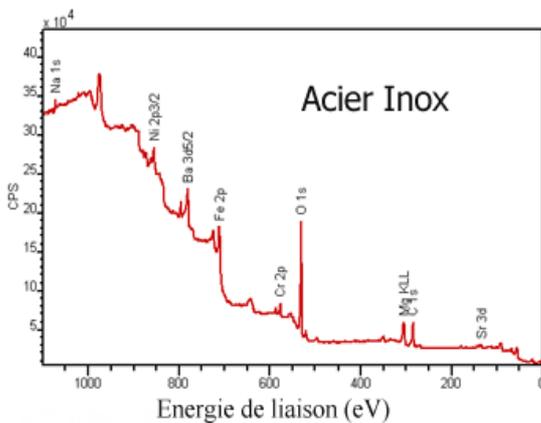
Si l'on ne s'intéresse qu'à des électrons ayant l'histoire I, le spectre global donné par un corps comprend des lignes correspondant aux différentes énergies de liaison des électrons.

En cas de différentes liaisons chimiques d'un même élément, elles subissent des variations connues d'où l'emploi également de cette méthode en analyse chimique. L'ESCA ne donne pas de renseignements sur l'arrangement des produits de surface. La profondeur d'analyse est très réduite parce que les électrons perdent très rapidement leur énergie cinétique par chocs

(quelques nm), comme l'indique la courbe universelle du libre parcours moyen des électrons sans perte d'énergie. Les figures V-3-4 montrent les spectres XPS de l'acier inox brut, poli et ayant subi une pulvérisation.



Libre parcours moyen des électrons en fonction de leur énergie.



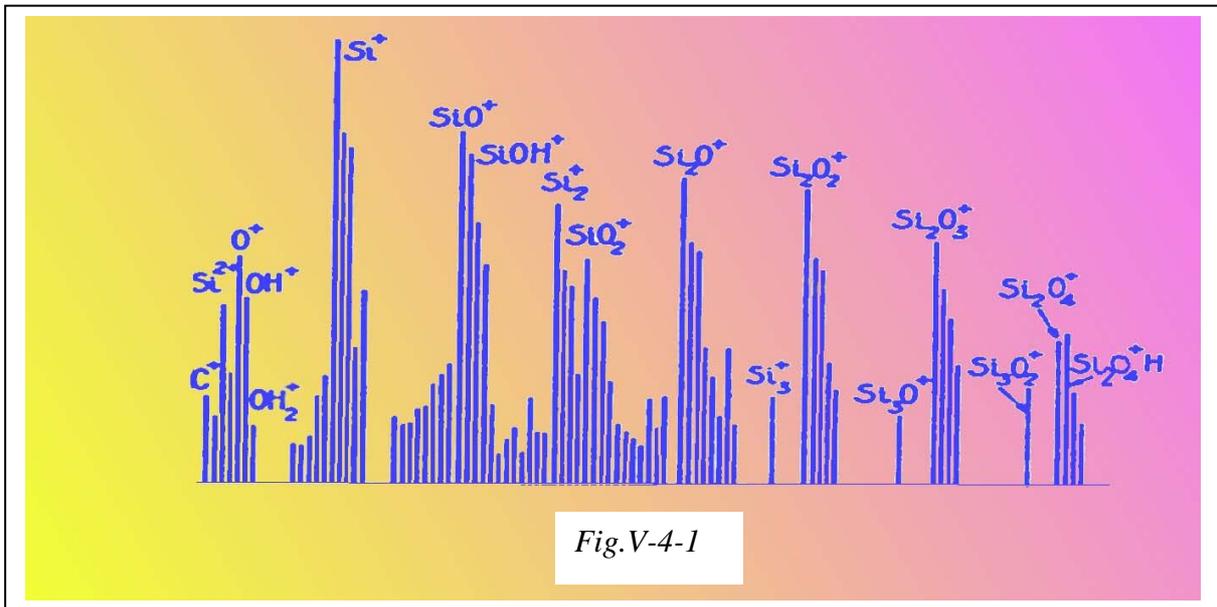
V-4 La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)

Les méthodes d'analyses utilisant les ions comme moyen d'excitation sont l'émission d'X par impact ionique (PIXE : Particle Induced X Emission) et la rétrodiffusion Rutherford (RBS : Rutherford Back Scattering), méthodes lourdes utilisant un accélérateur, la microsonde ionique (SEM, en tous points comparable à la ScEM) et la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS : Secondary Ion Mass Spectroscopy). Nous décrirons brièvement cette dernière.

Lorsqu'une surface est bombardée par des ions de quelques keV, il y a émission de produits secondaires classiques: photons (ionoluminescence), électrons, atomes (pulvérisation), ions primaires rétrodiffusés ou ions secondaires. Les ions secondaires créés peuvent être émis directement à partir de composés où cet état préexiste (sels, oxydes ...), par excitation interne et désexcitation externe (de type cascade Auger ou auto-ionisation). Cette méthode est destructrice comme la méthode SMSL avec laquelle elle présente beaucoup de similitudes. Les éléments ionisés sont détectés par spectrométrie de masse (exemple sur la figure V-4-1). L'analyseur est magnétique, quadripolaire ou à temps de vol (TOF-SIMS).

Le système de production des ions primaires est une source de type duoplasmatron qui doit être éloignée de la surface (pollution par sa pression interne). Elle fournit un spectre d'ions qui doit être filtré; la densité ionique est faible pour éviter une pulvérisation instantanée de l'échantillon de surface analysé. Cette méthode permet l'étude qualitative des pollutions de surface et des réactions chimiques. Elle est supplantée, petit à petit, par la méthode SNMS.

La figure V-4-2 montre un spectromètre à séparation quadripolaire.



On tend à utiliser de plus en plus des analyseurs à temps de vol (TOF-SIMS) dont la résolution peut atteindre 10000.

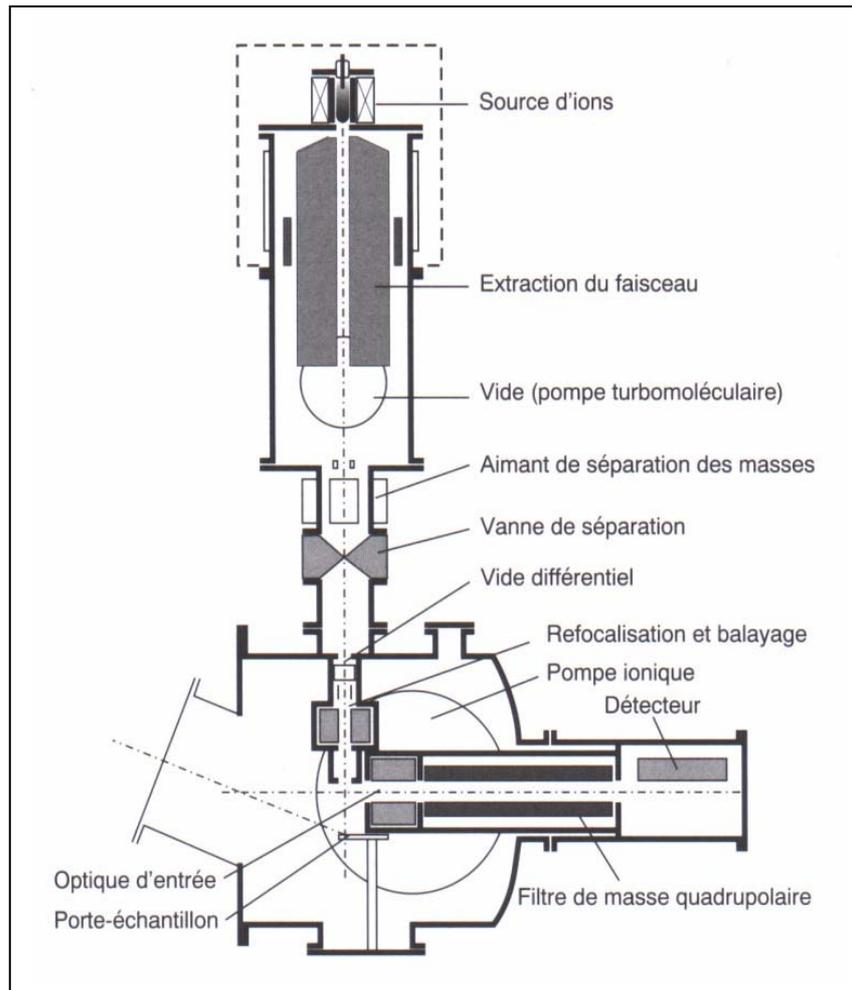


Fig. V-4-2

V-5 La spectrométrie de recul élastique ou rétrodiffusion Rutherford (RBS)

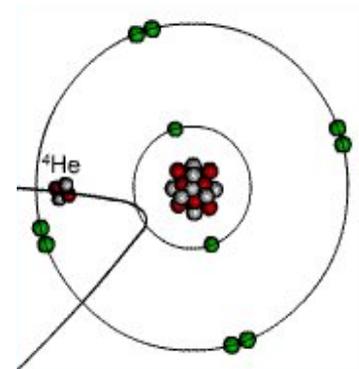
Cette méthode est, de loin, la méthode d'analyse par faisceaux d'ions la plus utilisée en science des matériaux. Elle est basée sur la diffusion élastique d'un ion incident sur un atome-cible. Cette interaction coulombienne (donc à caractère électrostatique) conserve l'énergie cinétique et la quantité de mouvement du système projectile-cible.

On montre que l'énergie du projectile de masse m (Fig.V-4-3), initialement E_0 , devient après la diffusion sur l'atome-cible de masse M :

$$E = \left[1 - 2(1 - \cos \vartheta) \frac{mM}{(m + M)^2} \right] E_0$$

On voit que pour ϑ , m et E_0 connus, on déduit M de E .

Si l'atome-cible est à une profondeur x , il y a une perte d'énergie supplémentaire ΔE qui élargit le pic de rétrodiffusion (Fig. V-4-4), acquis grâce à un détecteur en énergie.



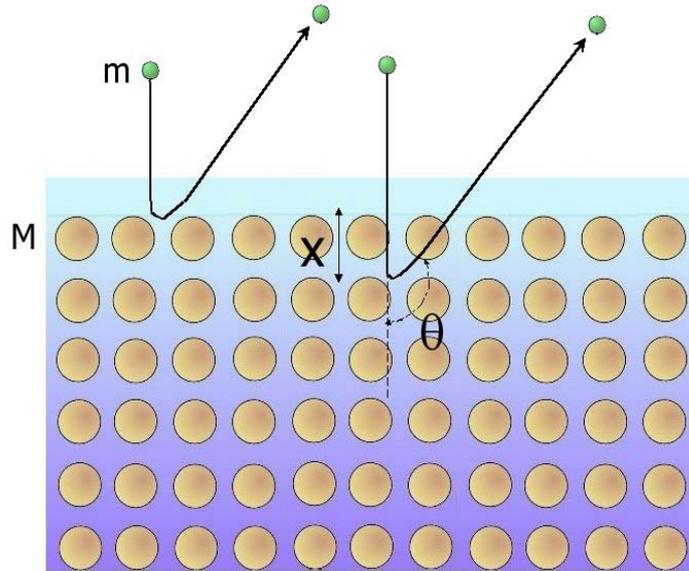


Fig.V-4-3

La technique est très appropriée pour analyser des éléments lourds ou intermédiaires dans un substrat léger, avec la possibilité de calculer précisément et rapidement leurs concentrations. Au-delà du cuivre la résolution devient problématique.

Elle requiert un accélérateur de protons ou de particules a de quelques MeV, ce qui ne pose pas un problème majeur au CNRS.

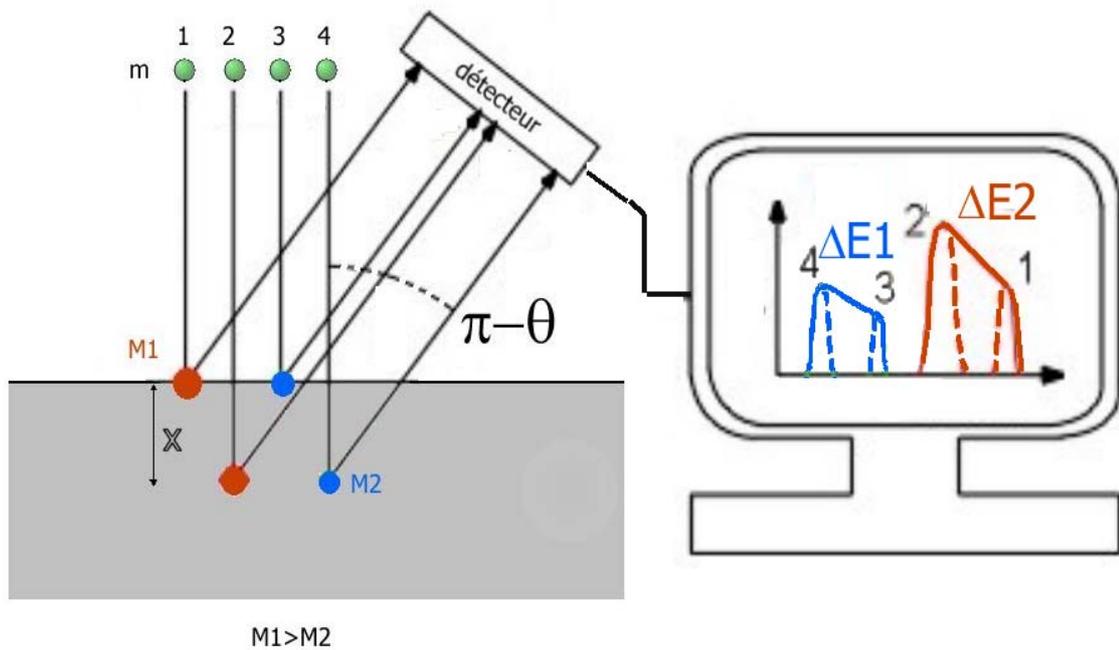
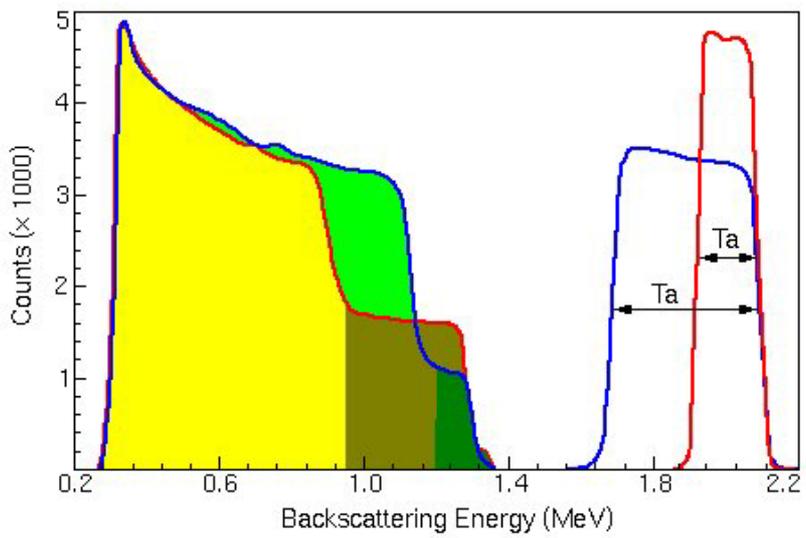
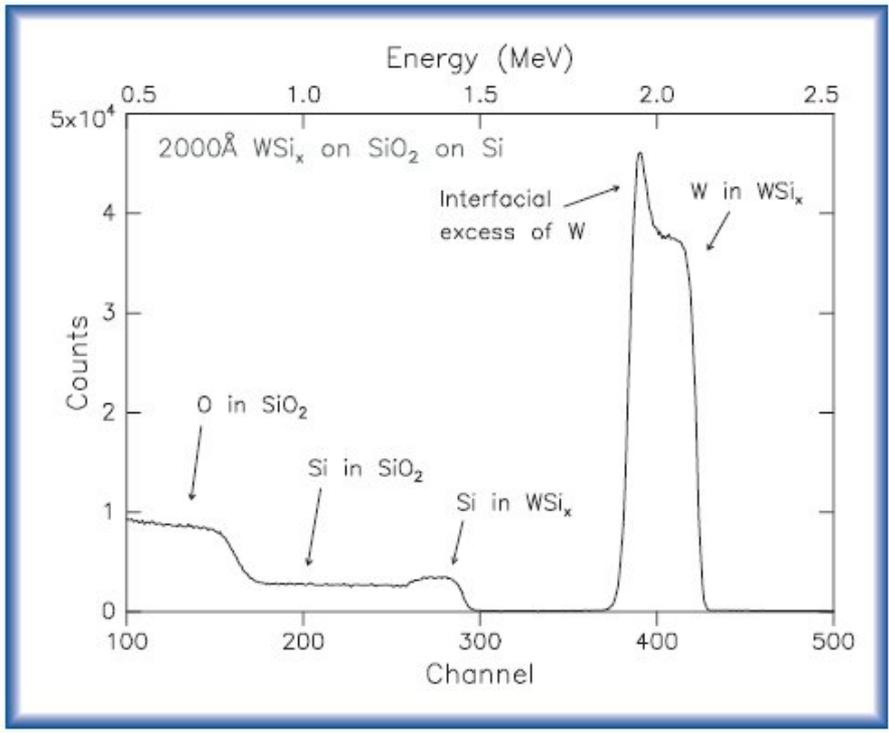


Fig.V-4-4

Les figures V-4-6 montrent les spectres du siliciure de tungstène et du tantale.



V-6 Comparaison des 4 techniques

On la résume par le tableau suivant

TECHNIQUE	AVANTAGES	INCONVENIENTS
<i>AES</i>	Haute résolution spatiale Rapide Bonne précision avec les standards	Risque de dommages Problème de charges
<i>XPS</i>	Information chimique Faible dommages Bonne précision avec les standards P eu de problème de charge	Pauvre résolution spatiale Lente Ne détecte pas H
<i>SIMS</i>	Extrêmement sensible Détecte H Analyse des isotopes Très rapide	Quantification ardue Destructrice
<i>RBS</i>	Profilage en profondeur Non destructrice Quantification absolue Rapide	Requiert un accélérateur Pauvre résolution en profondeur Pas d'analyse qualitative