



HAL
open science

Méthode non destructive de détermination de profils de concentrations en spectroscopie ESCA par distributions angulaires

Michèle Pijolat

► **To cite this version:**

Michèle Pijolat. Méthode non destructive de détermination de profils de concentrations en spectroscopie ESCA par distributions angulaires. Physique Nucléaire Expérimentale [nucl-ex]. Université Claude Bernard - Lyon I, 1979. Français. NNT: . tel-01065153

HAL Id: tel-01065153

<https://theses.hal.science/tel-01065153>

Submitted on 18 Sep 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

thèse

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON - I
pour obtenir

le DOCTORAT DE TROISIEME CYCLE
d'Application des méthodes nucléaires en
physique, chimie, biologie et médecine
par

Michèle REYNAUD ép. PIJOLAT

* * * * *

Méthode non destructive de détermination
de profils de concentrations en spectroscopie
ESCA par distributions angulaires

Soutenue le 11 Juillet 1979
devant la Commission d'Examen

JURY :

MM	J. TOUSSET	Président
	M. PORTHULT] Examineurs
	F. FAUVARQUE	
	P. BUSSIERE	

thèse

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON - I
pour obtenir

le DOCTORAT DE TROISIEME CYCLE
d'Application des méthodes nucléaires en
physique, chimie, biologie et médecine
par

Michèle REYNAUD ép. PIJOLAT

* * * * *

Méthode non destructive de détermination
de profils de concentrations en spectroscopie
ESCA par distributions angulaires

Soutenu le 11 Juillet 1979
devant la Commission d'Examen

JURY :

MM	J. TOUSSET	Président
	M. PORTHAULT] Examineurs
	F. FAUVARQUE	
	P. BUSSIERE	

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON-I

Président honoraire : M. le Professeur J. BOIDIN

Président : M. le Professeur D. GERMAIN
1er Vice-Président : M. le Professeur E. ELBAZ
2ème Vice-Président : M. E. OUDIN, Maître-Assistant
3ème Vice-Président : Mlle ECHALLON, Etudiante
Secrétaire Général : M. J. RAMBAUD, Administrateur Civil

UNITES d'ENSEIGNEMENT et de RECHERCHE

U. E. R. de Médecine Grange-Blanche	M. B. SALLE, Maître de Conférences Agrégé
U. E. R. de Médecine Alexis-Carrel	M. le Professeur R. MORNEX
U. E. R. de Médecine Lyon-Nord	M. J. P. NEIDHART, Maître de Conférences Ag.
U. E. R. de Médecine Sud-Ouest	M. le Professeur J. NORMAND
U. E. R. de Sciences Pharmaceutiques	M. le Professeur C. A. BIZOLLON
U. E. R. de Techniques de Réadaptation	M. A. MORGON, Maître de Conférences Agrégé
U. E. R. de Biologie Humaine	M. J. P. REVILLARD, Maître de Conférences Ag.
U. E. R. d'Education Physique et Sportive	M. A. MILLON, Professeur d'E. P. S.
U. E. R. de Sciences Odontologiques	M. le Dr. R. VINCENT
U. E. R. de Mathématiques	M. le Professeur Ph. PICARD
U. E. R. de Physique	M. le Professeur J. DELMAU
U. E. R. de Chimie-Biochimie	M. le Professeur J. HUET
U. E. R. des Sciences de la Nature	M. le Professeur R. GINET
U. E. R. de Sciences Physiologiques	Mlle le Professeur J. F. WORBE
U. E. R. de Physique Nucléaire	M. le Professeur M. GUSAKOW
I. U. T - I	M. le Professeur A. VILLE
I. U. T - II	M. J. GALLET, Directeur E. N. S. A. M.
Observatoire de Lyon	M. G. MONNET, Astronome Adjoint
U. E. R. de Mécanique	Mlle le Professeur G. COMTE-BELLOT

Je remercie M. le Professeur J. TOUSSET de m'avoir accueillie dans son laboratoire et de l'intérêt qu'il a porté à la réalisation de ce travail.

Je remercie M. le Professeur M. PORTHAULT, M. FAUVARQUE, directeur scientifique à PCUK, et M. P. BUSSIERE, maître de recherches au CNRS d'avoir examiné ce mémoire et participé au jury.

Je remercie les chercheurs et les techniciens du centre commun ESCA de leur sympathique contribution à ce travail. Je remercie en particulier M. Guy HOLLINGER, attaché de recherches au CNRS de sa précieuse collaboration et des idées et conseils efficaces dont il m'a fait part depuis le début de ces recherches, et Melle Geneviève GRENET de ses nombreux conseils concernant les méthodes numériques.

Je tiens à exprimer mes remerciements aux différents services techniques de l'Institut de Physique Nucléaire pour leur amicale participation.

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u>	p.	1
<u>CHAPITRE 1 - SPECTROSCOPIE ESCA et ANALYSE QUANTITATIVE</u> ..	p.	3
I.1 Principe de la spectroscopie ESCA	p.	4
I.2 Caractéristiques d'un spectre de photoélectrons (XPS)	p.	6
I.3 Appareillage	p.	10
I.4 Aspects de l'analyse quantitative	p.	12
I.5 Conclusion	p.	26
<u>CHAPITRE II - METHODE CLASSIQUE : PROFIL PAR ABRASION IONIQUE</u>	p.	27
II.1 Elimination de la résolution en profondeur de la méthode ESCA..	p.	28
II.2 Modifications amenées par l'interaction d'ions avec la matière..	p.	31
II.3 Quelques applications expérimentales	p.	39
II.4 Conclusion	p.	43
<u>CHAPITRE III - DETERMINATION DE PROFILS PAR DISTRIBUTIONS ANGULAIRES</u>	p.	45
III.1 Principe de la méthode	p.	46
III.2 Modèle d'analyse quantitative	p.	47
III.3 Mise en équations du problème	p.	48
III.4 Mise en oeuvre de la méthode	p.	58
III.5 Les résultats expérimentaux	p.	59
<u>CONCLUSION</u>	p.	73
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	p.	75
<u>ANNEXE 1</u>	p.	79
<u>ANNEXE II</u>	p.	83

INTRODUCTION

Avec le développement croissant des méthodes physiques d'analyse de surfaces, la connaissance de profils de concentrations à la surface d'un matériau se révèle être un aspect important des diverses études menées en physico-chimie des surfaces, catalyse, corrosion, adhésion, métallurgie, microélectronique, etc...

Il existe actuellement différentes techniques susceptibles de conduire à de tels profils :

- pour les profils profonds (quelques milliers d'angströms) :

la sonde ionique

les méthodes nucléaires d'analyse (rétrodiffusion d'ions, réactions nucléaires)

- pour des profils plus fins (quelques centaines d'angströms) :

les spectroscopies ESCA, Auger, SIMS, ISS.

Mises à part les techniques nucléaires, l'obtention de profils par ces méthodes consiste à l'heure actuelle essentiellement à abraser régulièrement l'échantillon par un bombardement d'ions, et à analyser soit les espèces pulvérisées (SIMS, la sonde ionique), soit la surface abrasée elle-même (Auger, ESCA).

Or, ces méthodes sont destructives, et de plus limitées par les diverses perturbations amenées par le bombardement d'ions, aussi bien de nature physique (formation de cratère, pulvérisation préférentielle, ...) que chimique (réduction, ...). De ce fait, non seulement le domaine d'application est restreint, mais de plus, la résolution en profondeur est considérablement dégradée par les conséquences de l'interaction des ions avec la matière. Bien que la plupart des auteurs reconnaissent l'existence de ces phénomènes, ce sont les profils "bruts", souvent donnés en temps d'abrasion et non en profondeur, qui sont interprétés.

Si la méthode peut amener une information réaliste pour des profils profonds avec une mauvaise résolution, par contre pour des profils fins, elle peut conduire à des interprétations erronées. C'est le cas par exemple de l'interface SiO_2 -Si qui, étudiée par abrasion ionique, a une épaisseur apparente qui varie selon les auteurs de 30 à 150 Å, alors qu'il a été bien établi au moyen d'autres méthodes, qu'elle est pratiquement abrupte [1]. En fait, pour des profils fins, les effets perturbateurs des ions ne sont pas négligeables, de même que la résolution en profondeur de la sonde d'analyse, et il devient primordial d'en tenir compte si le profil "vrai" est recherché.

La spectroscopie d'électrons ESCA est une méthode physique d'analyse de solides (liquides et gaz) qui conduit simultanément à une analyse élémentaire semi-quantitative, et à l'étude de la structure chimique et électronique. Dans le solide, sa profondeur d'analyse, liée au libre parcours moyen des électrons dans la matière, en fait essentiellement une méthode d'étude de "surface", soit environ des cent premiers angströms d'un matériau.

Cette technique apparaît donc être particulièrement bien appropriée à la détermination de profils fins. Nous nous sommes proposé dans ce travail de tester ses possibilités, d'abord en utilisant l'abrasion par bombardement d'ions, puis surtout en tentant de développer une nouvelle méthode non destructive basée sur l'analyse de la distribution angulaire des photoélectrons.

Dans un premier chapitre, nous décrivons le principe de la spectroscopie ESCA et ses possibilités d'analyse quantitative. Puis nous avons voulu dans un premier temps, et c'est le but du deuxième chapitre, appliquer la méthode du bombardement d'ions à l'obtention de profils fins. Pour cela, nous avons dû étudier la nature des perturbations et comment il était possible de les éliminer théoriquement ou expérimentalement et nous avons établi une procédure numérique permettant d'éliminer la résolution en profondeur de la méthode ESCA. Nous avons étudié quelques cas expérimentaux (implantation d'argent dans une matrice de palladium, impureté de silicium dans une matrice d'alumine, interfaces Ag-Pd et Ag- Al_2O_3).

Devant les limitations de la méthode utilisant les ions, nous avons défini le formalisme d'une nouvelle méthode, non destructive, basée sur les propriétés de la loi d'atténuation exponentielle des photoélectrons dans un matériau, et qui consiste à faire varier la profondeur analysée en effectuant une distribution angulaire sur les électrons émis. Cette méthode, qui fait l'objet du troisième chapitre, est originale, et c'est pourquoi nous avons préféré axer nos efforts sur sa mise en oeuvre, tandis que la méthode de l'abrasion ionique continue à être utilisée et développée dans d'autres laboratoires [2]. Nous l'avons testée sur les systèmes Ag-Pd et Ag- Al_2O_3 comparativement avec la méthode par abrasion ionique, et utilisée pour étudier l'interface SiO_2 -Si et la ségrégation à la surface de l'alliage Cu Ni.

CHAPITRE I

SPECTROSCOPIE ESCA ET ANALYSE QUANTITATIVE

I. 1. Principe de la spectroscopie ESCA

I. 1. 1. Aspect fondamental

I. 1. 2. Principe de la mesure

I. 2. Caractéristiques d'un spectre de photoélectrons (XPS)

I. 2. 1. Niveaux de valence

I. 2. 2. Niveaux de coeur

- Forme
- Position (Intensité)

I. 2. 3. Processus multiélectroniques

- Processus intrinsèques
- Processus extrinsèques

I. 3. Appareillage

- système d'introduction de l'échantillon
- chambre de préparation
- chambre d'analyse
- source excitatrice
- analyseur d'énergie
- système de détection et d'enregistrement du spectre
- système de pompage en ultra-vide

I. 4. Aspects de l'analyse quantitative

I. 4. 1. Formalisme

I. 4. 2. Possibilités d'analyse quantitative

I. 4. 3. Evaluation des paramètres

- Transmission
- Section efficace différentielle
- libre parcours moyen des électrons

I. 4. 4. Problèmes expérimentaux

I. 5. Conclusion

I. SPECTROSCOPIE ESCA ET ANALYSE QUANTITATIVE

Dans ce chapitre qui traite de généralités sur la spectroscopie ESCA, le but recherché n'est pas de faire une description exhaustive de la photoémission, mais plutôt de définir les réelles possibilités de cette spectroscopie à l'analyse qualitative et quantitative.

I. 1. Principe de la spectroscopie ESCA

I. 1. 1. Aspect fondamental

Cette technique d'analyse de surface dont le principe est schématisé sur la figure 1, consiste à exciter les atomes d'un solide (ou d'un gaz, ou d'un liquide) par un rayonnement électromagnétique d'énergie $h\nu$, et à mesurer au moyen d'un analyseur d'énergie le spectre en énergie des électrons émis par photoémission. Sont aussi analysés simultanément des électrons émis par effet Auger, du fait de la création de trous sur les niveaux internes. Les deux effets sont schématisés sur la figure 2, et représentent les processus principaux d'émission d'électrons.

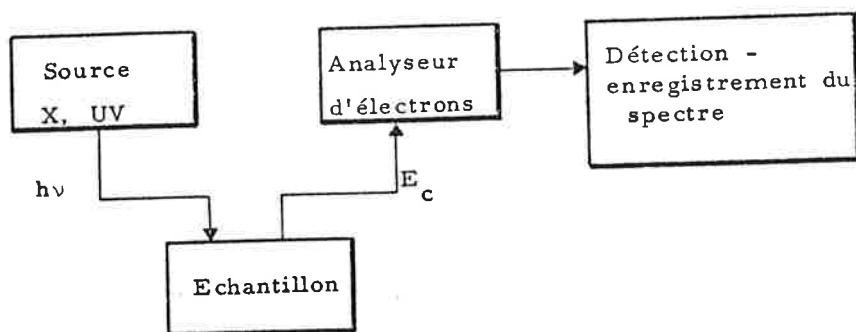


Figure 1 - Schéma de principe d'un spectromètre de photoélectrons

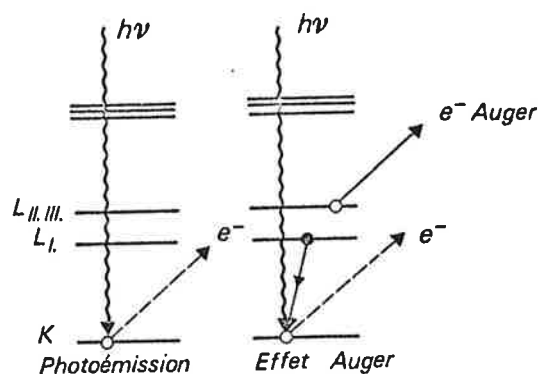


Figure 2 - Processus de photoémission et d'effet Auger

Pour un rayonnement $h\nu$ du domaine des rayons X (1 - 2 keV), la spectroscopie ESCA est dite XPS ("X-ray Photoelectron Spectroscopy") et permet d'atteindre les niveaux de coeur atomiques aussi bien que ceux de valence. La spectroscopie UPS ("Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy") utilisant un rayonnement ultra-violet est utilisée pour l'étude des bandes de valence.

En régime XPS, la photoémission peut être décrite par le modèle à trois étapes proposé par Berglund et Spicer [3] : 1) excitation, 2) transport dans le solide, 3) traversée de la surface.

La première étape correspond à l'éjection d'un électron de l'atome et son bilan énergétique est traduit par la relation :

$$h\nu = E_B + E_C \quad (1)$$

où E_B est l'énergie de liaison de l'électron et E_C son énergie cinétique après éjection.

Par définition, l'énergie de liaison d'un électron d'une orbitale donnée dans une configuration donnée, s'exprime par la relation suivante :

$$E_B = E_{\text{tot}}^f - E_{\text{tot}}^i \quad (2)$$

où E_{tot}^i représente l'énergie totale du système dans l'état initial (état fondamental de l'atome à n électrons) et E_{tot}^f représente l'énergie totale d'un des différents états finals possibles (état fondamental et les différents états excités). Ces différents états finals vont donner lieu à différentes structures sur le spectre dont leurs origines peuvent être différentes : éclatement des niveaux en multiplets (multiplet - splitting) dans le cas de couches ouvertes sur l'atome initial, satellites du pic principal (lequel correspond à l'état final fondamental) dus à des processus multiélectroniques intrinsèques c'est-à-dire intervenant lors de l'excitation X (plasmons, shake-up).

Au cours de la deuxième étape (transport dans le solide) l'électron peut perdre une partie de son énergie initiale par collisions inélastiques avec les électrons du milieu. Ce sont des processus multiélectroniques extrinsèques. Ceux-ci se traduisent sur le spectre par la présence de raies discrètes décalées du pic principal de la quantité d'énergie perdue dans le processus (plasmons, transitions interbandes). Après de multiples collisions inélastiques, les électrons diffusés contribuent au bruit de fond continu sur lequel les pics sont superposés.

Des phénomènes de collisions inélastiques peuvent également survenir à la surface (troisième étape). La traversée de la surface peut être aussi accompagnée d'un mécanisme de réflexion, ainsi que l'a noté Eastman [4].

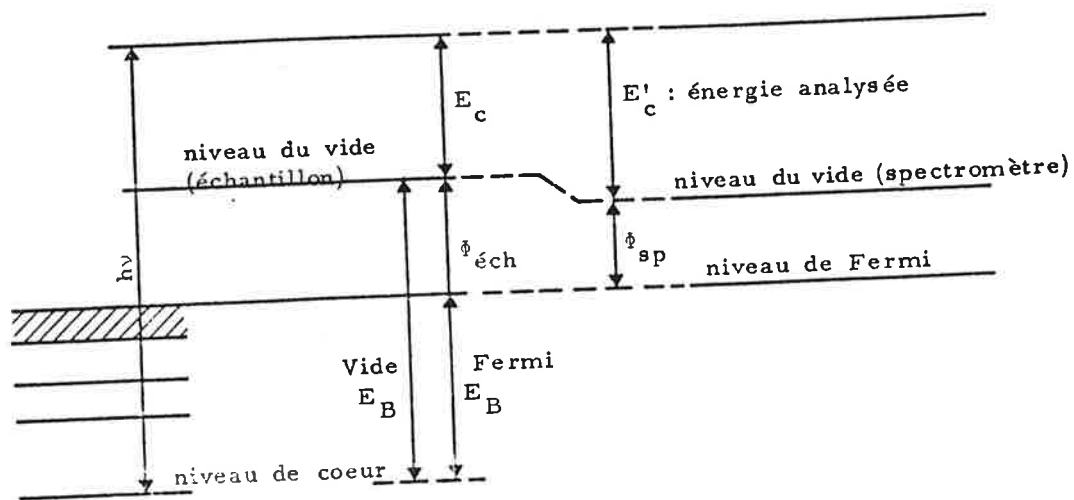
I. 1. 2. Principe de la mesure

Le principe de la mesure de l'énergie de liaison est lié à la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons au moyen de l'analyseur.

Lorsqu'un solide est en contact électrique avec l'analyseur, leurs niveaux de Fermi sont alignés. On voit sur la figure 3 que l'énergie mesurée est en fait E'_C différent de

E_C et que si on voulait E_B^{vide} (E_B repéré par rapport au niveau du vide de l'échantillon), on aurait la relation (3) :

$$h\nu = E_B^{\text{vide}} + E_C = E_B^{\text{vide}} + E'_C - \phi_{\text{éch}} + \phi_{\text{sp}} \quad (3)$$



E_B repéré par rapport au niveau du vide (échantillon) :

$$h\nu = E_B^{\text{vide}} + E_C = E_B^{\text{vide}} + E'_C + \phi_{\text{sp}} - \phi_{\text{éch}}$$

E_B repéré par rapport au niveau de Fermi :

$$h\nu = E_B^{\text{Fermi}} + E'_C + \phi_{\text{sp}}$$

Figure 3 - Principe de mesure de l'énergie de liaison

où $\phi_{\text{éch}}$ et ϕ_{sp} sont les fonctions d'extraction de l'échantillon et du spectromètre.

ϕ_{sp} est une constante de l'appareillage, tandis que $\phi_{\text{éch}}$ est en général mal connu et varie avec la nature de l'échantillon. C'est pourquoi l'énergie de liaison E_B est toujours repérée par rapport au niveau de Fermi (E_B^{Fermi}) car alors la relation (1) s'écrit :

$$h\nu = E_B^{\text{Fermi}} + E'_C + \phi_{\text{sp}} \quad (4).$$

1.2. Caractéristiques d'un spectre de photoélectrons (XPS)

Les caractéristiques essentielles de la spectroscopie ESCA (XPS) résident dans une profondeur d'analyse inférieure à environ 100 \AA (liée au libre parcours moyen des électrons dans la matière) et dans la nature des informations qu'elle fournit, à savoir une analyse chimique élémentaire semi-quantitative et l'accès à la structure chimique et électronique du solide. Nous nous proposons donc de décrire l'aspect sous lequel se présente le spectre en énergie des photoélectrons, la nature des informations qu'il contient et la manière dont on peut les extraire. Seul le cas du solide est envisagé dans le cadre de ce travail.

Comme on peut le voir sur la figure 4, on distingue deux zones dans le spectre :

entre 0 et environ 15 eV (énergies de liaison) se trouvent les niveaux électroniques de valence (correspondant à l'éjection des électrons de valence); à des énergies de liaison supérieures se trouvent les niveaux électroniques de coeur (zone d'intérêt dans ce travail) et les électrons Auger. Ces niveaux sont accompagnés de raies à des énergies cinétiques inférieures dues aux satellites et aux pertes d'énergie. L'ensemble est superposé au bruit de fond d'électrons secondaires dûs à des diffusions multiples.

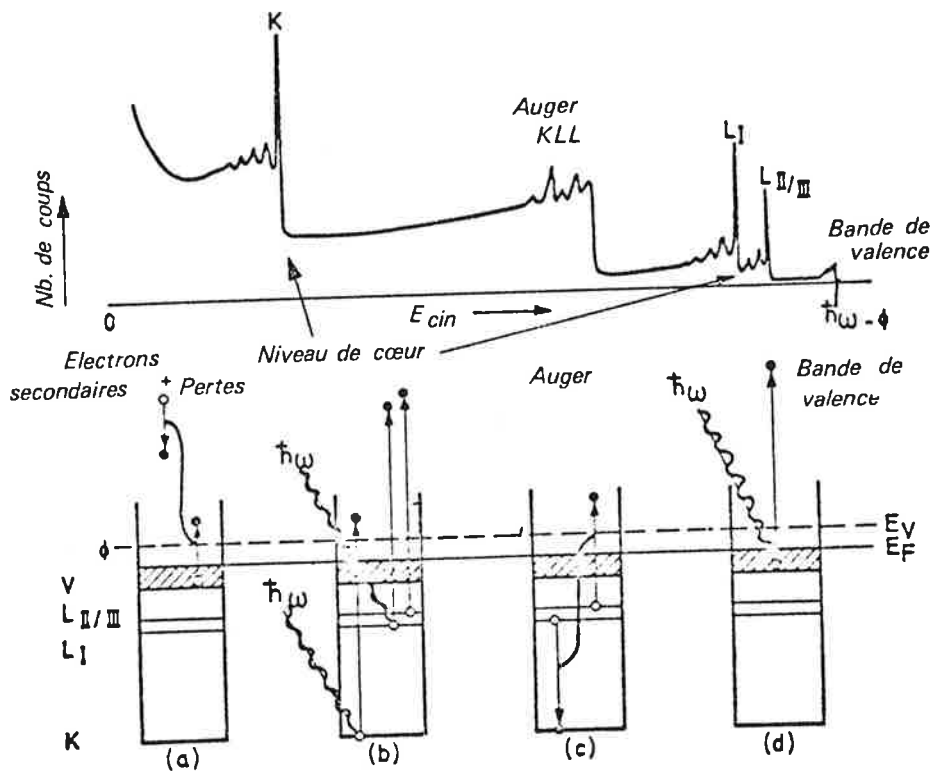


Figure 4 - Différents aspects d'un spectre de photoélectrons et processus correspondants : excitation d'électrons de coeur (b), de valence (d), d'électrons Auger (c), électrons secondaires et satellites (a).

1. 2. 1. Niveaux de valence

Dans le solide, les électrons de valence sont soumis à un potentiel périodique lié à la structure cristallographique; de ce fait, leurs énergies ne sont pas discrètes, mais constituent des bandes d'énergie. Le spectre de photoélectrons reflète la densité d'états électroniques occupés (nombre d'électrons à une énergie donnée) modulée par la probabilité de transition de l'état fondamental initial à l'état final à un trou. On trouvera des articles sur l'interprétation des bandes de valence XPS (et UPS) aux références [5 - 8]. Généralement,

l'étude des spectres de bandes de valence XPS est couplée avec les spectroscopies UPS et d'émission X et aussi avec les calculs théoriques de densités d'états existants; elle renseigne sur la structure électronique des matériaux et les propriétés physiques et chimiques qui en découlent (covalence des liaisons chimiques, transition métal-isolant, ...).

I. 2. 2. Niveaux de coeur

Les électrons d'un niveau de coeur émis par photoémission et n'ayant pas subi de pertes d'énergies au cours du transport vers la surface et à sa traversée, participent au pic ESCA de niveau de coeur dont la forme, la position et l'intensité sont caractéristiques du matériau.

. Forme :

La distribution en énergie d'un pic de niveau de coeur résulte de la convolution de différentes contributions :

- une distribution lorentzienne dont la largeur est inversement proportionnelle à la durée de vie du trou créé sur le niveau de coeur considéré (principe d'incertitude d'Heisenberg).
- la distribution énergétique du rayonnement X exciteur, le doublet $K\alpha_1$ $K\alpha_2$ de l'aluminium par exemple amène un élargissement (~ 0.8 eV) et une dissymétrie, à moins que l'appareil ne soit muni d'un monochromateur et d'un système de compensation tel que le spectromètre HP 5950 A.
- la fonction de résolution de l'appareillage, de forme gaussienne.

Dans les métaux où la densité d'états occupés près du niveau de Fermi est forte, l'existence de raies satellites non résolues (dues à l'excitation de paires électron-trou) confèrent à la raie une asymétrie vers les grandes énergies de liaison (faibles énergies cinétiques) [9].

L'excitation de phonons (vibrations du réseau atomique) entraîne un élargissement, surtout pour les éléments légers.

. Position :

La position d'un pic de photoélectrons est donc reliée à l'énergie de liaison des électrons. Nous avons vu précédemment que la mesure ESCA permet de connaître des énergies de liaison ayant comme niveau de référence le niveau de Fermi. D'autre part, d'un point de vue théorique, l'énergie de liaison d'un électron d'une orbitale donnée est égale à la différence des énergies totales du système initial et du système final (relation (2)).

Une manière de calculer l'énergie E_B est de l'exprimer sous la forme [10] :

$$E_B = E_{\text{tot}}^{\text{f HF}} - E_{\text{tot}}^{\text{i HF}} + \Delta E^{\text{corr}} + \Delta E^{\text{rel}} \quad (5)$$

où $E_{\text{tot}}^{\text{HF}}$ est l'énergie totale Hartree-Fock non relativiste, ΔE^{corr} la variation de l'énergie de corrélation électron-électron dans l'état initial et dans l'état final et ΔE^{rel} la variation correspondante de l'énergie relativiste. Dans le cas où il n'y a pas d'éclatement des niveaux en multiplets ("multiplet splitting") et dans l'hypothèse de l'approximation soudaine, l'énergie de liaison est

égale à la valeur absolue de l'énergie Hartree-Fock (ϵ^{HF}) de l'orbitale dans l'état fondamental initial (théorème de Koopmans). Cette approximation n'étant pas satisfaisante, il faut faire intervenir dans le bilan des énergies une quantité d'énergie E_R appelée énergie de relaxation qui tient compte de la réorganisation des orbitales atomiques et extra-atomiques en présence du trou tendant à minimiser l'énergie totale de l'ion final. La relation (4) devient :

$$E_B = \epsilon^{\text{HF}} - E_R + \Delta E^{\text{corr}} + \Delta E^{\text{rel}} \quad (6)$$

De tels calculs "ab initio" ne peuvent se faire que pour des atomes, ions ou molécules simples.

A partir de la relation (6), on peut dire que dans une certaine mesure le spectre ESCA des niveaux de coeur reflète la structure des niveaux d'énergie atomiques 1s, 2s, 2p 1/2 et 2p 3/2, etc... Ceci n'est cependant plus valable dans le cas où il existe plusieurs états finals possibles dus à l'interaction spin-orbite du trou avec une couche ouverte (multiplet-splitting).

. Déplacement chimique :

Lorsqu'un atome est lié par des liaisons chimiques aux atomes environnants, la configuration électronique est modifiée et l'énergie de liaison est légèrement différente. C'est le déplacement chimique, permettant de caractériser les différents environnements chimiques d'un atome dans un matériau. D'après la relation (5), il s'exprime par :

$$\Delta E_B = \Delta \epsilon^{\text{HF}} - \Delta E_R + \Delta^2 E^{\text{corr}} + \Delta^2 E^{\text{rel}} \quad (7)$$

$\Delta^2 E^{\text{corr}}$ et $\Delta^2 E^{\text{rel}}$ sont négligeables, et la relation (7) devient $\Delta E_B = \Delta \epsilon^{\text{HF}} - \Delta E_R$. Si on suppose aussi que ΔE_R est négligeable, cette relation conduit après approximations au modèle à potentiel [10], qui établit une corrélation entre le déplacement chimique ESCA (ΔE_{B_i}) et la charge existant sur un atome (q_i) :

$$\Delta E_{B_i} = k q_i + \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{r_{ij}} + \text{cte} \quad (8)$$

où q_j est la charge sur les atomes j environnants et r_{ij} la distance entre les atomes i et j. Ce modèle simple ne suffit pas toujours à interpréter les déplacements chimiques mesurés, et il faut alors faire intervenir les énergies de relaxation pour les expliquer.

. Intensité :

Du fait de son importance dans le cadre de ce travail, l'intensité du pic de photoélectrons fait l'objet d'un paragraphe séparé (I. 4.).

I. 2. 3. Processus multiélectroniques

. Processus intrinsèques :

Ils ont lieu lors du phénomène de photoémission (1ère étape du modèle à trois étapes). On distingue :

* les phénomènes de "shake-up" (et "shake-off") qui sont dus à la création d'un ou plusieurs états occupés dans la bande de conduction (et respectivement dans

le continuum) par excitation d'un électron de valence. Ils correspondent à des états finals excités alors que l'état final fondamental donne lieu au pic principal. Les shake-up font apparaître des structures discrètes à des énergies de liaison plus grandes que celle du pic principal et sont observés en particulier dans les éléments de transition, contrairement aux shake-off qui participent au fond d'électrons secondaires dans le solide mais qui sont effectivement observés dans les gaz.

* les excitations de plasmons (oscillation collective d'électrons de fréquence ω_p caractéristique du nombre d'électrons par unité de volume) créés par le trou résultant de la photoémission, appelés plasmons intrinsèques. Ils se manifestent sur le spectre par des structures situées à la valeur $n\hbar\omega_p$ ($n = 1, 2, \dots$) du pic principal (vers les faibles énergies cinétiques) et d'intensité décroissante.

. Processus extrinsèques :

Ils ont lieu lors du transport de l'électron et de la traversée de la surface (2^{ème} et 3^{ème} étape du modèle à trois étapes). L'électron émis par photoémission peut exciter des plasmons au cours de son transport vers la surface (plasmons de volume) et à la surface même (plasmons de surface, de fréquence $\omega_p/\sqrt{2}$) appelés plasmons extrinsèques. Il peut aussi perdre une partie de son énergie par des transitions interbandes.

Les plasmons extrinsèques de volume ne se distinguent pas des plasmons intrinsèques car ils ont même fréquence et les pics sont à la même énergie sur le spectre.

I. 3. Appareillage

L'appareil qui a été utilisé pour réaliser une partie des expériences de détermination de profils par bombardement ionique est un Hewlett-Packard, type HP 5950A. Il est monochromatisé (raie $K\alpha$ de l'aluminium) et de ce fait permet d'avoir une bonne résolution (~ 0.8 eV). Par contre il n'est pas possible de faire des traitements thermiques ni de distributions angulaires. La tache du faisceau incident est de petites dimensions, et on pourra ainsi négliger les phénomènes de cratérisation et de redéposition dus au bombardement d'ions. Il est plus amplement décrit à la référence [11]. L'autre appareil, utilisé pour les expériences de distributions angulaires est un Vacuum Generators ESCA 3 Mark II. Il est schématisé à la figure 5. Ses principaux éléments sont décrits ci-dessous.

- Système d'introduction de l'échantillon

L'échantillon est fixé à l'extrémité d'une canne porte-échantillon. La translation de la canne de la chambre de préparation à la chambre d'analyse se fait mécaniquement. La rotation de la canne est assurée au niveau du système d'introduction, et les angles sont repérés par une graduation de degré en degré de 0° à 360° .

- Chambre de préparation

Très utile, elle permet d'effectuer de nombreuses préparations et traitements sous ultra-vide tout en étant isolée par l'intermédiaire d'une vanne de la chambre d'analyse.

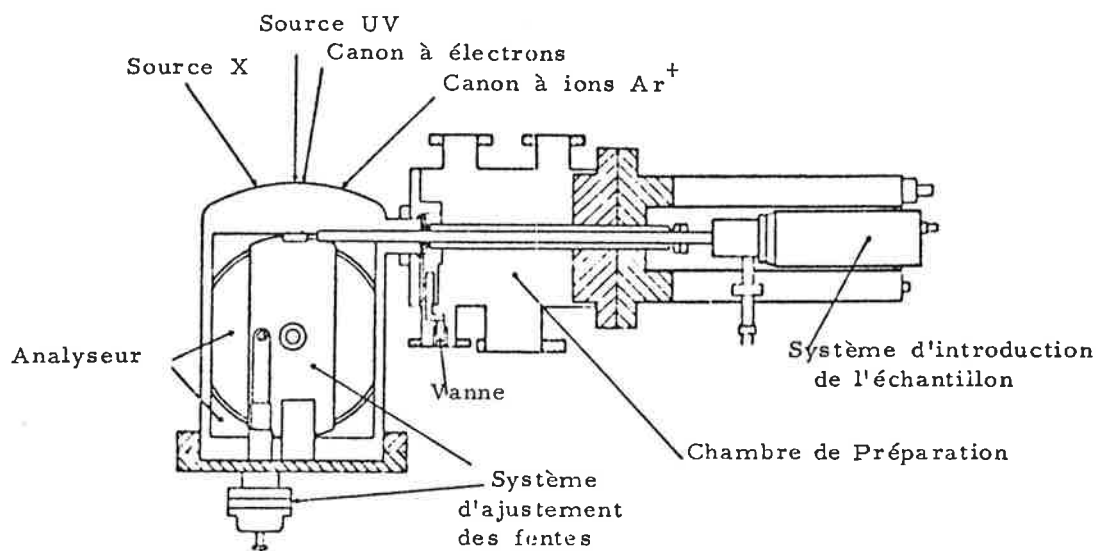


Figure 5 - Schéma simplifié de l'appareil V. G. ESCA 3 Mark II

Elle permet de :

- . préparer directement les échantillons en couches minces déposées sur un substrat par évaporation thermique.
- . nettoyer la surface d'un échantillon en la bombardant d'ions argon (1-5 KeV), ou en chauffant par bombardement électronique (et envisager de préparer des surfaces propres en grattant ou en clivant l'échantillon).
- . contrôler la nature du vide résiduel au moyen d'un spectromètre de masse quadrupolaire, et ainsi la pureté et la pression des gaz introduits lors des différents traitements.

- Chambre d'analyse

Une fois prêt, l'échantillon est introduit dans la chambre d'analyse et positionné près de l'ouverture de l'analyseur et sous le faisceau. De l'extérieur de la chambre, on a accès à un anneau qui permet de déplacer l'extrémité de la canne latéralement et verticalement et ceci en principe de façon reproductible. Des précautions préalables doivent être prises pour éviter des contraintes (canne trop basse ou trop haute) trop fortes devant la mobilité de l'anneau. Des possibilités d'accès permettent d'adjoindre à la source X des dispositifs annexes (canon à électrons, canon à ions, doigt froid, ...).

- Source excitatrice

C'est une anode double permettant d'utiliser deux rayonnements X d'énergies différentes : soit les raies $AlK\alpha$ (1486.6 eV) et $MgK\alpha$ (1253.6 eV), soit les raies $AlK\alpha$ et $CrK\alpha$ (5.4 KeV). Dans le cadre de ce travail, seules les anodes d'aluminium et de magnésium ont été utilisées. L'appareil est également muni d'une lampe UV à décharge permettant d'obtenir les raies de résonance de l'hélium ou du néon.

- Analyseur d'énergie

C'est un analyseur électrostatique dispersif de type hémisphérique, à potentiel retardateur. Ce dernier, variable, est appliqué à l'analyseur et permet de filtrer les électrons qui ont l'énergie d'analyse voulue (5, 10, 20, 50, 100 ou 200 eV). La résolution est constante sur tout le spectre de photoélectrons.

Il est également possible de sélectionner la largeur d'ouverture des fentes d'entrée et de sortie : 0.5, 1, 2 et 4 mm. Il faut alors faire un compromis entre l'énergie d'analyse et la largeur des fentes pour avoir une bonne résolution avec une intensité suffisante.

Pour les expériences de distributions angulaires il est préférable d'utiliser une largeur de 2 mm : pour une largeur plus faible, l'intensité mesurée serait insuffisante pour avoir une bonne précision, surtout aux faibles angles, et pour des fentes de 4 mm, la précision sur l'angle d'émission serait dégradée. La résolution expérimentale totale varie en général de 0.8 à 1.5 eV suivant les conditions d'excitation et d'analyse utilisées.

- Système de détection et d'enregistrement du spectre

La détection se fait par un multiplicateur d'électrons channeltron Mullard dont le gain est de $\sim 10^8$ sous une tension de 2.5 kV; le courant est ensuite amplifié. L'enregistrement du spectre se fait de deux manières : soit sur table traçante, d'accès rapide et en général destinée à l'obtention de spectres sur une fenêtre de 1000 eV qui permettent une analyse rapide qualitative et un contrôle des impuretés et de la contamination de surface; soit par enregistrement direct au moyen d'un ordinateur CDC 1700, couplé avec deux consoles de visualisation Tektronix 4012 et 4051. Ce système présente l'avantage de pouvoir sélectionner les zones du spectre à stocker et les enregistrer l'une après l'autre, de façon répétitive jusqu'à ce que la statistique soit bonne (chaque zone peut être visualisée après chaque cycle). Ainsi une évolution au cours du temps de la surface de l'échantillon (contamination par exemple) affectera chaque zone de la même façon. De plus, les spectres qui viennent d'être enregistrés sont stockés dans des fichiers sur disque magnétique, et peuvent être traités numériquement (lissage, aire sous le pic, position du sommet, largeur à mi-hauteur, ...), sur les deux consoles, puis définitivement archivés sur bande magnétique (cassette) à l'aide de la console 4051.

- Système de pompage en ultra-vide

Après un pompage primaire (pompe à palettes) le vide secondaire est assuré par deux pompes à diffusion d'huile (chambre d'analyse et chambre de préparation) munies de pièges à azote liquide, auxquelles on peut adjoindre deux sublimateurs de titane, ce qui permet, après étuvage, de descendre jusqu'à environ 10^{-11} torr dans les différentes enceintes.

I.4. Aspects de l'analyse quantitative

I.4.1. Formalisme

L'intensité d'un pic de photoélectrons provenant d'un niveau de coeur d'un atome i dans un environnement chimique donné est une fonction de sa concentration atomique dans l'échantillon. Henke, puis Fadley [12] ont proposé un modèle phénoménologique qui relie

la mesure ESCA à la composition d'un matériau homogène ayant une surface plane.

Les différents facteurs intervenant dans l'expression du nombre d'électrons provenant d'une couche d'épaisseur dz située à une profondeur z comptés effectivement par le spectromètre (fig. 6) sont :

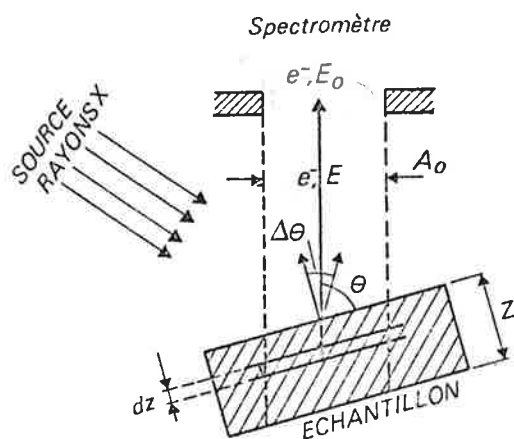


Figure 6 - Géométrie d'un spectromètre

- l'intensité Φ du flux de rayons X à la profondeur z ; le libre parcours moyen pour l'absorption des rayons X étant de l'ordre de $1000-10000 \text{ \AA}$ (100 à 1000 fois plus grand que celui des électrons), le flux est considéré constant sur toute la profondeur analysée. D'autre part, on suppose négligeables la réflexion et la réfraction des rayons X par la surface aux angles d'incidence utilisés. De plus le faisceau est supposé homogène.

- le facteur de transmission T de l'ensemble de détection du spectromètre pour l'énergie d'analyse E_0 sélectionnée; la loi de variation de T avec l'énergie cinétique des électrons est déterminée par les caractéristiques de l'appareillage, mais ce facteur peut être considéré constant pour des énergies cinétiques voisines et pas trop faibles.

- le nombre d'atomes i dans l'élément de volume, soit $N (A_0 / \sin \theta) \cdot dz$ (N est la densité atomique des atomes de type i dans l'échantillon et A_0 l'aire d'analyse).

- la section efficace différentielle $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ par atomes pour l'éjection d'un électron du niveau de coeur correspondant, ceci dans l'angle solide Ω_0 d'acceptance de l'analyseur. Ce paramètre fera l'objet d'un paragraphe ultérieur. Le facteur qui intervient est $\frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot \Omega_0$.

- la fraction des électrons n'ayant subi aucune perte d'énergie par collisions inélastiques dans la matière. Si λ est leur libre parcours moyen (ce paramètre sera également revu ultérieurement plus en détail), le facteur qui intervient s'exprime par $\exp(-z/\lambda \sin \theta)$, θ étant l'angle des trajectoires des électrons analysés par rapport à la surface de l'échantillon.

Le libre parcours moyen λ dépend de l'énergie cinétique des électrons et de la nature du matériau. La relation s'écrit donc :

$$dN(\theta) = \Phi T \left(N \frac{A_o}{\sin \theta} dz \right) \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot \Omega_o \right) \cdot \exp \left(- \frac{z}{\lambda \sin \theta} \right) \quad (9)$$

ce qui donne après intégration de la surface jusqu'à la profondeur Z la relation générale :

$$N(\theta) = \left(\Phi T A_o \Omega_o \right) \left(N \right) \frac{d\sigma}{d\Omega} \lambda \left[1 - \exp \left(- \frac{Z}{\lambda \sin \theta} \right) \right] \quad (10)$$

dans laquelle le terme $(\Phi T A_o \Omega_o)$ ne dépend pas de la nature de l'élément considéré (pour des énergies cinétiques voisines T est supposé constant), mais de la source X et de la géométrie de l'ensemble du système échantillon-analyseur (largeur des fentes, position et dimensions de l'échantillon par rapport aux fentes, angle solide d'acceptance de l'analyseur, ...). Ce facteur sera noté K dans la suite et représente en quelque sorte la constante d'appareillage.

Pour un échantillon d'épaisseur infinie par rapport au libre parcours moyen des électrons, la relation (10) devient :

$$N_{\infty} = K \cdot N \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \cdot \lambda \quad (11)$$

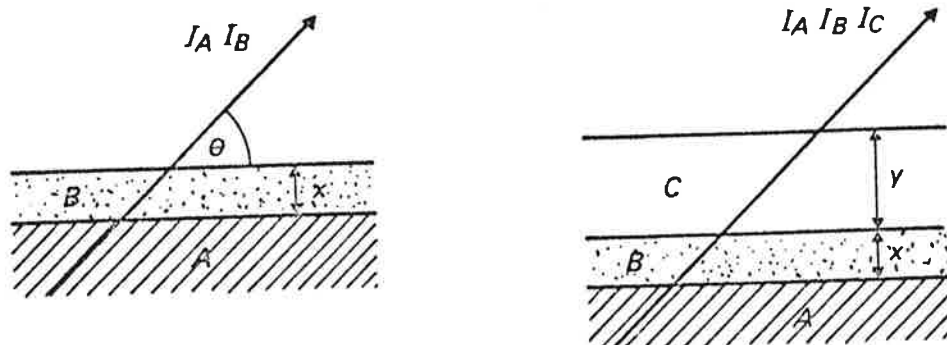
Remarque :

Le formalisme qui vient d'être établi concerne exclusivement le cas d'une géométrie idéale pour laquelle il n'y a pas de variation des facteurs géométriques avec l'angle θ . En pratique, la relation (11) qui prédit théoriquement une intensité N_{∞} indépendante de θ , doit être remplacée par la relation (11 bis) :

$$N_{\infty}(\theta) = K(\theta) \cdot N \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot \lambda \quad (11 \text{ bis})$$

La fonction $K(\theta)$ peut être déterminée en mesurant la variation d'intensité d'un pic provenant d'un échantillon homogène d'épaisseur infinie avec l'angle d'émission des électrons.

Sur la figure 7 sont représentés les cas particuliers intéressants à partir desquels sera ébauché le formalisme d'obtention des profils dans les chapitres II et III.



$$I_A = K \cdot N_A \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_A \cdot \lambda_A \cdot \exp \left(- \frac{x}{\lambda_B \sin \theta} \right)$$

$$I_B = K \cdot N_B \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_B \cdot \lambda_B \left[1 - \exp \left(- \frac{x}{\lambda_B \sin \theta} \right) \right]$$

$$I_A = K \cdot N_A \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_A \cdot \lambda_A \exp \left(- \frac{x}{\lambda_B \sin \theta} \right) \cdot \exp \left(- \frac{y}{\lambda_C \sin \theta} \right)$$

$$I_B = K \cdot N_B \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_B \cdot \lambda_B \left[1 - \exp \left(- \frac{x}{\lambda_B \sin \theta} \right) \right] \cdot \exp \left(- \frac{y}{\lambda_C \sin \theta} \right)$$

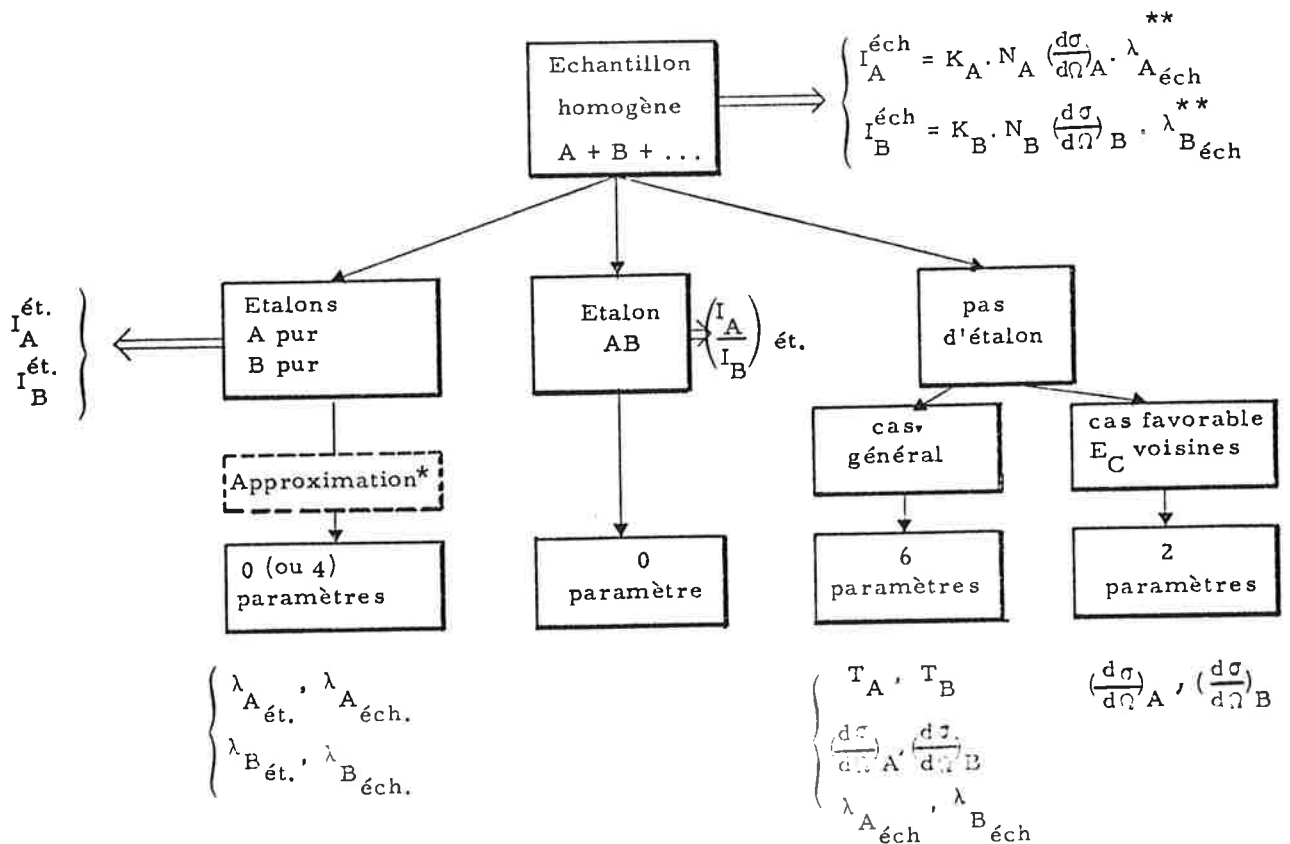
$$I_C = K \cdot N_C \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_C \cdot \lambda_C \left[1 - \exp \left(- \frac{y}{\lambda_C \sin \theta} \right) \right]$$

Figure 7 - Cas particuliers de formulation des intensités de pics provenant de couches homogènes. λ_A , λ_B , λ_C correspondent aux libres parcours moyens dans A, B, C pour l'énergie cinétique des électrons du pic en question.

I. 4. 2. Possibilités d'analyse quantitative

Il apparaît que le nombre de paramètres qu'il faudra estimer initialement pour faire une mesure absolue de concentration (N), dépendra de la nature de l'échantillon (homogène, non homogène), et de l'existence ou non d'un étalon. Les différents cas de mesure possibles sont résumés dans le diagramme page suivante dans le cas d'un échantillon homogène $A_x B_y$ pour lequel on veut déterminer la concentration de A (ou de B).

Le cas où l'on possède un étalon (A pur) est le moins pratique expérimentalement; il nécessite en effet que les facteurs expérimentaux englobés dans le K (équation (10)) soient identiques pour les deux mesures. Or le flux de photons peut varier avec le temps et la géométrie de l'ensemble échantillon-analyseur n'est pas toujours bien reproductible selon le type d'appareil utilisé (délicat avec le spectromètre V. G.). De plus il faut que la surface de l'étalon soit identique à celle de l'échantillon. L'idéal est de déposer une couche par évaporation thermique sur l'échantillon. Si on ne possède pas d'étalon (A ou B pur), il est alors intéressant de se placer dans le cas plus favorable où les énergies cinétiques des pics A et B sont voisines pour que les transmissions T_A et T_B soient sensiblement égales, de même que les libres



* Approximation : $\lambda_{Aét.} \approx \lambda_{Aéch.}$ et $\lambda_{Bét.} \approx \lambda_{Béch.}$, sinon 4 paramètres

** $\lambda_{A(éch)}$ et $\lambda_{B(éch)}$ sont les libres parcours moyens dans l'échantillon (A + B + ...) des électrons ayant l'énergie cinétique correspondant au pic dû à l'élément A et respectivement au pic dû à l'élément B. Pour des énergies cinétiques voisines $\lambda_{A(éch)} \approx \lambda_{B(éch)}$.

parcours moyens $\lambda_{A(éch)}$ et $\lambda_{B(éch)}$. Sinon (cas général), il faudrait évaluer 6 paramètres au lieu de 2 (cas favorable).

Finalement le cas le plus favorable est celui où on possède un étalon AB, on peut alors mesurer un rapport d'intensités de pics $(I_B/I_A)_{ét.} = (K_B/K_A) \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_B / \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_A (N_B/N_A)_{ét.} (\lambda_B/\lambda_A)_{ét.}$ où $(K_B/K_A) = T_B/T_A$, $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_A$, $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_B$ sont indépendants de la composition. On peut donc estimer directement $(N_B/N_A)_{éch}$ à partir du rapport d'intensités des mêmes pics mesurés sur l'échantillon en supposant $(\lambda_B/\lambda_A)_{ét.} \approx (\lambda_B/\lambda_A)_{éch}$ (ce qui est une approximation valable, a fortiori pour des énergies de pics voisines).

Dans le cas d'un échantillon non homogène (A + B + ...) et si on possède une méthode permettant de déterminer le profil de concentration des constituants en fonction de la profondeur (abrasion ionique, distribution angulaire), le problème de remonter aux concentrations absolues est un peu plus complexe que précédemment.

Pour la détermination du profil en A, et indépendamment de l'existence ou non d'un

étalon (A pur) on aura besoin de faire intervenir la loi de variation de $\lambda_{A\text{éché}}$ avec la profondeur (à partir des libre parcours moyens dans A pur et dans B pur). Comme elle dépend de la forme du profil, on voit d'ores et déjà que celui-ci ne pourra être obtenu qu'après itérations successives sur les libre parcours moyens.

On peut distinguer deux cas différents qui se sont présentés dans notre travail :

* il est possible d'extraire les concentrations à partir d'intensités relatives (I_A/I_B par exemple). Ce sera le cas de la méthode par distribution angulaire. Alors en plus des libre parcours moyens, il faut connaître $(d\sigma/d\Omega)_A$ et $(d\sigma/d\Omega)_B$, à moins qu'on ne possède un échantillon homogène de composition connue.

* le profil des concentrations est extrait à partir d'intensités absolues, ce qui est le cas par la méthode de l'abrasion ionique. Le cas le plus favorable est alors l'utilisation si elle est possible d'un étalon A pur. Sinon, on peut prendre un "étalon" X pur, pour lequel on mesure $I_x = K_x \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_x \cdot N_x \cdot \lambda_{x\text{ pur}}$, X pouvant être de l'or évaporé sur l'échantillon par exemple.

En résumé, pour un échantillon homogène, il est possible de faire une analyse élémentaire semi-quantitative en utilisant des rapports d'intensité conjointement à un étalon de composition connue sans faire intervenir de paramètres. Dans les cas moins favorables et aussi pour la détermination de profils de concentrations, il faut faire intervenir un certain nombre de paramètres; ce nombre peut aller jusqu'à 9 dans le cas où on utilise un "étalon" X pur, avec des énergies cinétiques de pics très différentes pour déterminer un profil de concentrations à partir d'intensités absolues.

1.4.3. Evaluation des paramètres

Il ressort du paragraphe ci-dessus, qu'il existe trois types de paramètres qui peuvent intervenir : la transmission du spectromètre, la section efficace différentielle par atome et le libre parcours moyen des électrons.

. Transmission

L'allure générale de la fonction de transmission du spectromètre en fonction de l'énergie cinétique des électrons est représentée à la figure 8.

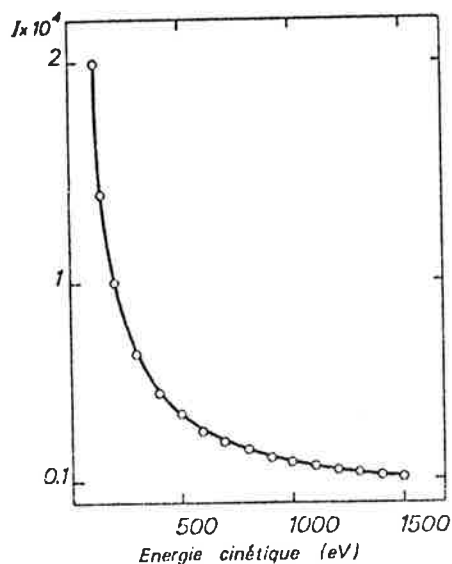


Figure 8 - Fonction de transmission en fonction de l'énergie cinétique des électrons pour un spectromètre donné, calculée d'après la référence [13].

On voit que pour des énergies cinétiques pas trop faibles, ce qui est en général le cas (500 - 1500 eV), et voisines, on pourra donc considérer $T_A = T_B = T_X$.

Sinon, il est possible de calculer le facteur de correction correspondant en évaluant la fonction de transmission du spectromètre utilisé [13].

. Section efficace différentielle :

Le facteur défini dans l'équation (8) représente la probabilité de photoémission d'un électron d'un niveau de coeur donné $n\ell$ dans l'angle solide Ω_0 d'acceptance de l'analyseur. La section efficace différentielle de photoémission $\frac{d\sigma_{n\ell}}{d\Omega}$ est reliée à la section efficace totale $\sigma_{n\ell}$ par la relation (12) :

$$\frac{d\sigma_{n\ell}}{d\Omega} = \frac{\sigma_{n\ell}(e)}{4\pi} \left[1 - \frac{1}{2} \beta_{n\ell}(e) P_2(\cos \alpha) \right] \quad (12)$$

dans laquelle :

- e est l'énergie du photoélectron émis
- $\beta_{n\ell}(e)$ est le paramètre d'asymétrie pour le niveau donné. Il vaut 2 pour des niveaux s, et varie entre -1 et 2 pour les autres niveaux.
- α est l'angle entre les directions des rayons X incidents et des électrons émis. Dans l'appareillage utilisé dans ce travail, α est fixe (on peut négliger la réfraction à la surface si on n'utilise pas des angles d'analyse trop faibles).
- $P_2(\cos \alpha) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \alpha - 1)$.

Parmi les calculs de sections efficaces existant dans la littérature, on peut citer les travaux de Nefedov [14] et surtout de Scofield [15] qui a donné une tabulation complète (voir Annexe I) pour les raies excitatrices $AlK\alpha$ et $MgK\alpha$, de sections efficaces relatives pour les niveaux $n\ell j$ des atomes de $Z \leq 96$. Ce sont des calculs atomiques mais néanmoins applicables au solide en ce qui concerne les électrons internes qui conservent bien leur caractère atomique.

Des mesures expérimentales de sections efficaces relatives ont été réalisées par XPS et comparées aux valeurs calculées : Brillson et Ceasar [16] ont trouvé que les écarts entre les valeurs de Scofield et les valeurs expérimentales étaient inférieurs ou égaux environ à 25 %. Récemment Evans et coll. [17] ont publié une table de valeurs expérimentales de sections efficaces relatives (pour la raie excitatrice $MgK\alpha$) pour les éléments compris entre Li et U, dont les écarts moyens avec les valeurs de Scofield sont de environ 20 %, que les valeurs expérimentales soient corrigées ou non du facteur d'asymétrie β . La figure 9 représente la comparaison entre les résultats de Evans et coll et les calculs de Scofield. On trouvera en annexe I la table des valeurs de sections efficaces tirées de leurs expériences. Il semble d'après ces auteurs que les erreurs expérimentales ne suffisent pas à expliquer l'amplitude des écarts à la théorie, mais que les limitations de la méthode théorique de calcul utilisée (Hartree Slater) en seraient plutôt la cause.

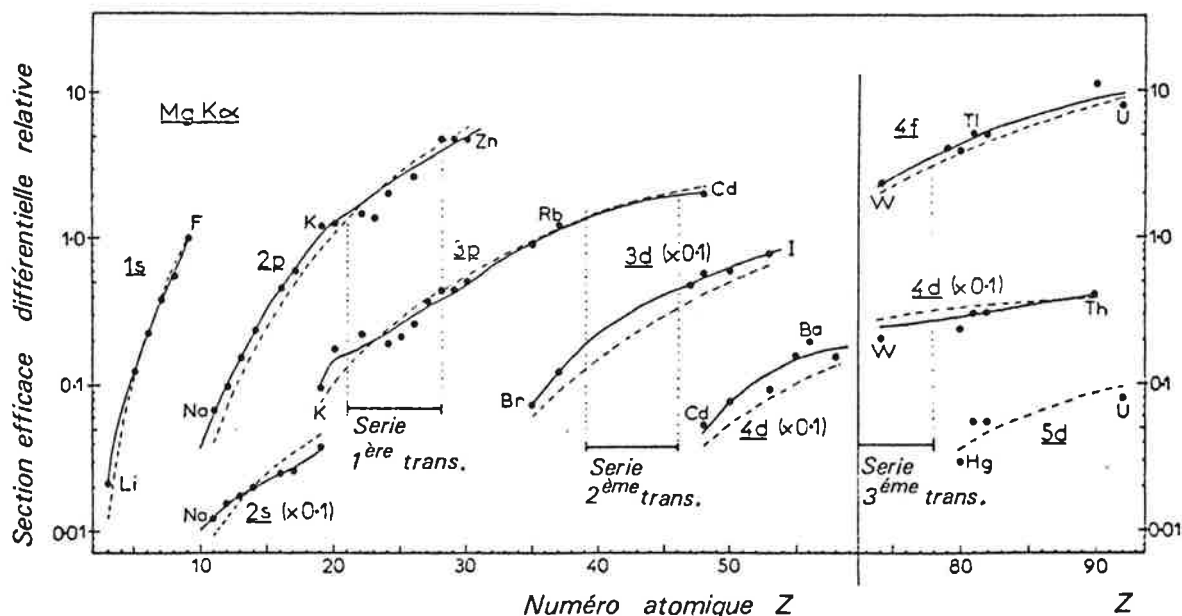


Figure 9 - Comparaison des sections efficaces différentielles expérimentales (●●●) avec les valeurs calculées par Scofield [15] (---), d'après la référence [17]

Des travaux expérimentaux récents de Powell et Larson [18] ont tendance à considérer comme correctes les valeurs de Scofield, les différences avec les travaux précédemment cités consistant dans la tentative de prise en compte, dans la mesure de l'intensité des pics, des phénomènes multiélectroniques, et dans la détermination du libre parcours moyen d'après Penn (cf. paragraphe suivant). Néanmoins, cette technique étant appliquée à seulement trois cas expérimentaux, il n'est pas permis de conclure pour l'instant de façon générale.

Il est donc généralement admis que les valeurs relatives calculées par Scofield ne sont pas trop incorrectes, en particulier loin du seuil d'absorption, ce qui est le cas des niveaux de coeur en ESCA, et peuvent être utilisées pour l'analyse quantitative en admettant une certaine marge d'erreur sur le résultat [19, 20].

Reilman et coll. [21] ont calculé les valeurs du paramètre d'asymétrie $\beta_{nl}(c)$ (figure (10)), pour les raies excitatrices $Zr M\zeta$, $MgK\alpha$ et $AlK\alpha$, pour des atomes de Z multiple de 5,

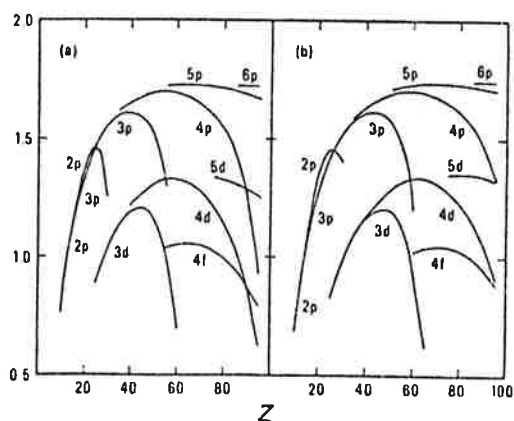


Figure 10 - Valeurs du paramètre d'asymétrie β d'après Reilman et coll. [16] pour les raies $K\alpha$ du magnésium (a) et de l'aluminium (b)

entre 5 et 100. La table est également reportée en annexe I. Ce paramètre dépend de l'énergie du photoélectron et du niveau de coeur $n\ell$ dont ce dernier est issu. Le calcul repose sur les mêmes bases que celui de Scofield pour les sections efficaces, et est valable loin du seuil et pour les électrons de coeur. Pour la valeur particulière de α de $54^{\circ}44'$, la dépendance en β disparaît. Sinon, il est alors possible de corriger les sections efficaces théoriques $(\sigma_{n\ell})_A$ et $(\sigma_{n'\ell'})_B$ par les facteurs angulaires correspondants pour obtenir le rapport des sections efficaces différentielles :

$$\frac{(d\sigma_{n\ell}/d\Omega)_A}{(d\sigma_{n'\ell'}/d\Omega)_B} = \frac{(\sigma_{n\ell})_A}{(\sigma_{n'\ell'})_B} \cdot \frac{1 - \frac{1}{4}(\beta_{n\ell})_A (3\cos^2\alpha - 1)}{1 - \frac{1}{4}(\beta_{n'\ell'})_B (3\cos^2\alpha - 1)} \quad (13)$$

et pour $\alpha = 90^{\circ}$, on a simplement :

$$\frac{(d\sigma_{n\ell}/d\Omega)_A}{(d\sigma_{n'\ell'}/d\Omega)_B} = \frac{(\sigma_{n\ell})_A}{(\sigma_{n'\ell'})_B} \cdot \frac{1 + (\beta_{n\ell})_A / 4}{1 + (\beta_{n'\ell'})_B / 4} \quad (14)$$

En ce qui concerne l'effet de l'environnement chimique sur les sections efficaces, on peut considérer comme négligeables les variations qui en résultent pour des électrons d'énergie cinétique pas trop faible (environ > 300 eV) [16, 20] .

Libre parcours moyen des électrons :

L'atténuation d'un faisceau d'électrons énergétiques dans la matière est caractérisée par le libre parcours moyen inélastique entre deux chocs successifs, noté λ . Si $I_0(x)$ représente l'intensité du faisceau d'énergie E émis à la profondeur x , l'intensité $I(x)$ du flux sortant d'énergie E est donnée par la relation

$$I(x) = I_0(x) \cdot \exp(-x/\lambda) \quad (15)$$

$\frac{1}{\lambda}$ représente le taux d'absorption ou coefficient d'atténuation. L'atténuation par chocs

élastiques est négligeable par rapport à l'atténuation par chocs inélastiques.

Le libre parcours moyen λ dépend surtout de l'énergie cinétique des électrons, mais aussi de la nature des atomes constituant le matériau traversé. Ce paramètre caractérise la profondeur analysée par la méthode de spectroscopie ESCA (et également la spectroscopie Auger). D'après la relation (15), environ 95 % des électrons sortis de l'échantillon proviennent d'une profondeur inférieure ou égale à 3λ (émission normale à la surface) : pour des énergies cinétiques de l'ordre de 100 à 1000 eV (habituellement rencontrées en XPS) il varie de $\sim 5 \text{ \AA}$ à $\sim 30 \text{ \AA}$.

La figure 11 montre l'allure générale de la variation du libre parcours moyen avec l'énergie. Cette figure constitue une remise à jour que nous avons effectuée des compilations de valeurs expérimentales de Lindau et Spicer [22] et de Powell [23] . En annexe II, nous avons décrit les principales méthodes expérimentales de mesure de λ , et nous avons reporté dans un tableau les différentes valeurs expérimentales de λ ayant servi à l'élaboration de la figure 11, avec les références bibliographiques correspondantes. On peut noter la dispersion de λ avec le matériau pour une même énergie. Celle-ci peut même aller jusqu'à plusieurs ordres de grandeur entre

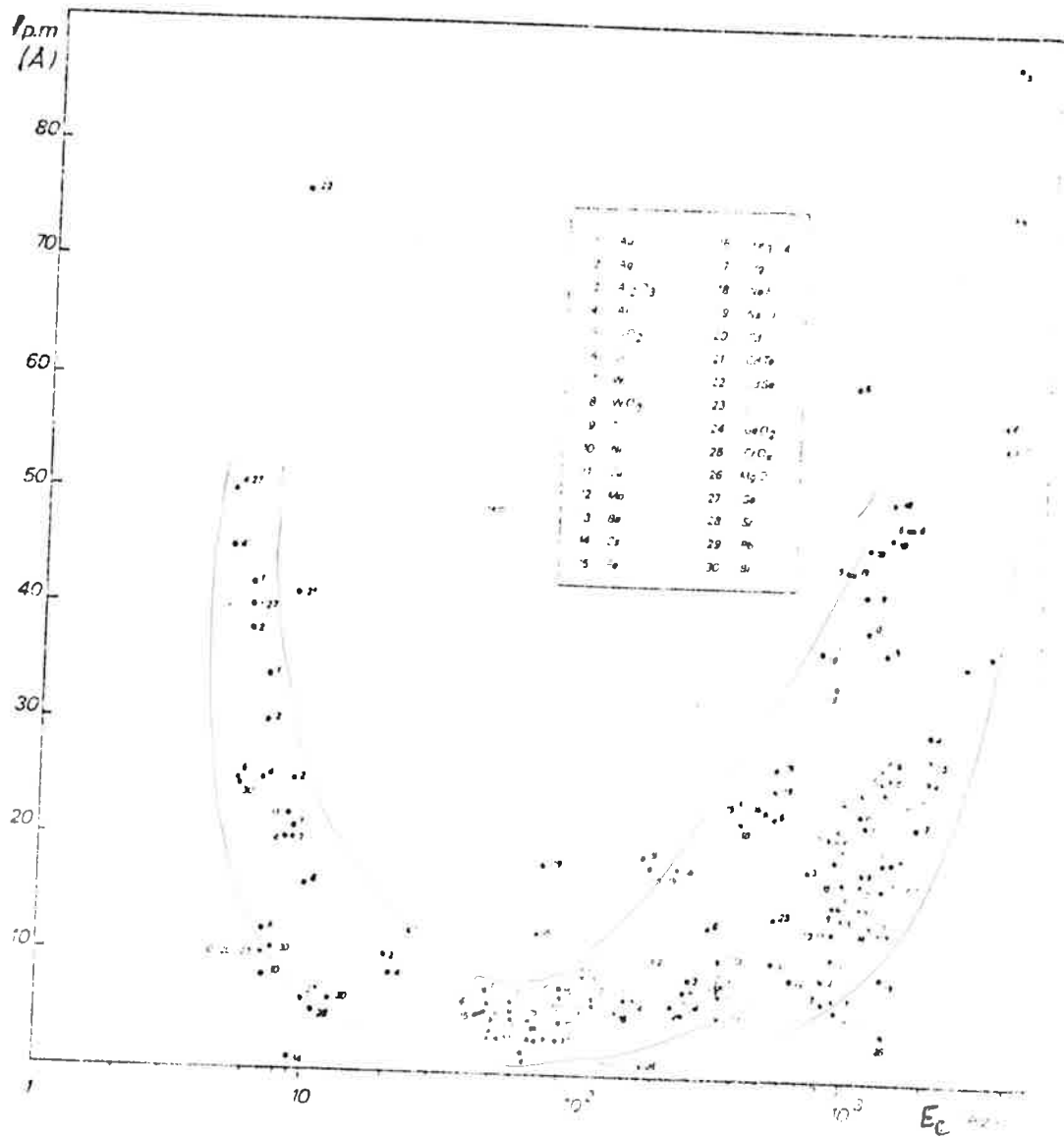


Figure 11 - Valeurs expérimentales des libres parcours moyens des électrons.

des métaux et des polymères.

La variation avec l'énergie (E) a souvent été décrite par une "courbe universelle" dont la tendance est de varier en E^{-2} pour $E < 15$ eV et en $E^{1/2}$ pour $E > 75$ eV. Dans une très récente publication encore, Seah et Dench [24] proposent des relations empiriques obtenues à partir de compilations expérimentales. Une de ces relations notamment permettrait d'obtenir le libre parcours moyen λ exprimé en monocouches :

$$\lambda = \frac{2170}{E^2} + 0.72 (a E)^{1/2} \quad \text{où } a \text{ est l'épaisseur de la monocouche (en nanomètres) et } E \text{ (en eV)}$$

est supérieur à 150 eV.

Si la corrélation de λ avec un paramètre de dimension atomique n'est pas tout à fait surprenante, il faut néanmoins se méfier de cette tendance à l'expression de λ par une "courbe universelle". En effet, si on regarde le formalisme du calcul théorique du libre parcours moyen, on s'aperçoit qu'il faut faire intervenir le nombre d'électrons de valence, le nombre des électrons de coeur, et d'autres paramètres liés à la nature des atomes constituant le matériau.

La dispersion des valeurs expérimentales autour d'une "courbe universelle" n'est en fait certainement pas due seulement à des effets expérimentaux.

Nous pensons donc qu'il est préférable d'utiliser les résultats de calculs théoriques du libre parcours moyen disponibles à l'heure actuelle, plutôt qu'une relation empirique.

Pour calculer le libre parcours moyen λ , il est possible de séparer les différents processus d'interactions en les supposant indépendants. Si λ_t est le libre parcours moyen total, et λ_i le libre parcours moyen pour un type i d'interaction, alors on a $\frac{1}{\lambda_t} = \sum_i \frac{1}{\lambda_i}$.

Quinn [25], puis Shelton [26] ont d'abord calculé λ pour l'interaction d'électrons avec un gaz d'électrons libres, auquel sont assimilés les électrons de valence. Penn [27] l'a ensuite calculé plus précisément (en introduisant des effets d'échange et de corrélation) et a étendu sa variation avec l'énergie jusqu'à quelques 100 eV, ce qui donne une gamme de quelques 100 eV à quelques 1000 eV.

En fait, quoique les principales interactions inélastiques soient dues aux électrons de valence (par création de plasmons et transitions interbandes), l'excitation des électrons de coeur doit également être prise en compte car elle réduit le libre parcours moyen d'environ 10 %. Les théories de Powell [23] et de Penn [27] permettent finalement de calculer le libre parcours moyen en tenant compte des deux contributions, électrons de coeur et électrons de valence, selon la relation (16) :

$$\frac{1}{\lambda_t} = \frac{1}{\lambda_c} + \frac{1}{\lambda_v} \quad (16)$$

λ_c et λ_v représentent les libre parcours moyens correspondant respectivement aux interactions avec les électrons de coeur et de valence. Le calcul peut être appliqué facilement à tous les éléments et les composés homogènes car les paramètres nécessaires sont donnés par Penn dans une publication récente [28]. Dans l'équation (16), λ_c et λ_v s'expriment par :

$$\lambda_v = \frac{E}{a_v (\ln E + b_v)} \quad \text{et} \quad \lambda_c = \frac{E}{a_c (\ln E + b_c)} \quad (17)$$

avec comme paramètres :

- E = énergie cinétique de l'électron
- a_v, b_v = fonctions du paramètre r_s tel que

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{1}{n_e} \right)^{1/3} \cdot \frac{1}{a_0}$$

où a_0 est le rayon de l'atome de Bohr

et n_e la concentration électronique de valence. Ces fonctions sont données dans la littérature sous forme de courbes.

$$- a_c = 3,92 \cdot 10^{22} \frac{\rho N}{A \Delta E} \quad \text{où } A \text{ est la masse atomique.}$$

ρ est la densité en g/cm^3 ; ΔE est l'énergie d'excitation moyenne des électrons appartenant au niveau de coeur le plus externe, la contribution des niveaux plus internes étant négligeable ; N est la population du niveau,

$$\text{et } b_c = - \ln (\Delta E/4).$$

Ce calcul peut être facilement étendu aux composés. D'après ce modèle, nous avons écrit un programme en FORTRAN du calcul de λ_t exécutable sur l'ordinateur CDC 1700 relié aux consoles de visualisation (fig. 12). La précision estimée de ce calcul est de 5 % pour les matériaux pouvant être traités par la théorie des électrons libres, et de ~ 40 % sinon. La précision peut être améliorée si on calcule des rapports de libre parcours moyen entre deux énergies différentes.

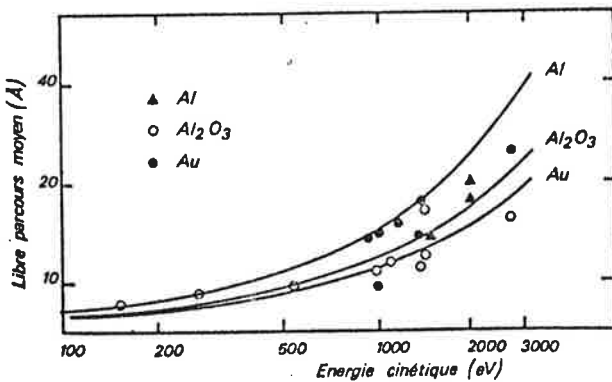


Figure 12 - Courbes de libre parcours moyens en fonction de l'énergie calculées d'après Penn, et valeurs expérimentales.

Remarque : Ce modèle ne tient pas compte de la dépendance du libre parcours moyen avec la direction de l'électron émis dans le solide. Il peut en effet varier selon les propriétés électroniques locales, comme par exemple les effets de dépendance des structures de bandes avec la direction (c'est le cas des monocristaux).

Pour la détermination des profils de concentration dans la suite de ce travail, nous utilisons des valeurs de libre parcours moyen calculées comme précédemment dans les composés de stoechiométrie déterminée. Dans le cas où les concentrations en A et B dans un échantillon composé de A et de B sont connues, pour déterminer le libre parcours moyen dans l'échantillon λ_{AB} à partir des libre parcours moyens λ_A et λ_B pour A et B purs, on fait l'approximation suivante :

$$\frac{1}{\lambda_{AB}} = P_A \cdot \frac{1}{\lambda_A} + P_B \cdot \frac{1}{\lambda_B} \quad (18)$$

où P_A et P_B sont les pourcentages respectifs de A et B dans l'échantillon. Ces effets de matrice en ESCA sur le libre parcours moyen ont été remarqués notamment par Freund et coll [29].

I. 4. 4. Problèmes expérimentaux

*Choix des pics

En vue de l'analyse quantitative d'une espèce chimique, on choisit parmi les pics ESCA correspondants ceux qui ont un grand rapport signal sur bruit de fond. L'énergie cinétique correspondante doit être assez grande (> 300 eV) pour que les effets de l'état solide sur les sections efficaces soient négligeables et aussi pour que le calcul des libre parcours moyens d'après le modèle de Penn puisse s'appliquer.

*Mesure de l'intensité

Dans le formalisme décrit au I. 4. 1., on a vu que l'intensité d'un pic de niveau de coeur est proportionnelle à la section efficace différentielle $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ pour l'éjection d'un électron du niveau de coeur considéré. Donc les processus qui sont pris en compte dans $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ sont :

- le processus monoélectronique (état final fondamental)
- les différents processus multiélectroniques intrinsèques (shake-up, shake-off, plasmons intrinsèques).

Pour faire une mesure rigoureuse, il faudrait donc séparer la contribution de ces processus de celle des processus multiélectroniques extrinsèques, soit :

- le bruit de fond
- les pertes d'énergie (plasmons extrinsèques, transitions interbandes, ...)

Le problème de la soustraction du bruit de fond est lié à celui de la détermination rigoureuse de la forme du pic XPS et de la forme du bruit de fond. Ce problème n'est pas encore résolu et on peut envisager différentes possibilités. La figure 13 en décrit trois sortes :

- dans la procédure (1), le bruit de fond est supposé linéaire avec l'énergie. Il est extrapolé à partir de la forme du spectre vers les grandes énergies cinétiques. Le pic est ensuite ajusté par une fonction analytique. Le problème majeur consiste alors à tronquer la fonction vers les faibles énergies cinétiques.

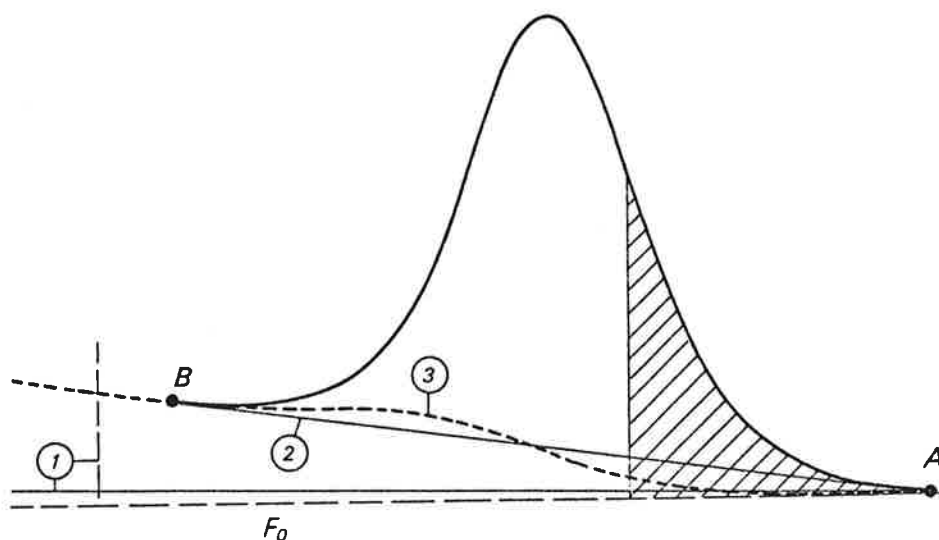


Figure 13 - Soustraction du bruit de fond. (1) Extrapolation linéaire et ajustement avec une fonction analytique. (2) Soustraction linéaire. (3) Soustraction non linéaire.

- dans les deux autres procédures, on définit deux points A et B de part et d'autre du pic. On peut alors faire soit une "soustraction linéaire" suivant la droite AB (procédure (2)); soit une "soustraction non linéaire" (procédure (3)) en supposant que le bruit de fond est une fonction linéaire de l'aire (du type $F_0 + k a$).

Ces deux derniers types de traitement sont programmés et directement accessibles sur les consoles. On préfère choisir la soustraction linéaire (2) pour les régions du spectre où le bruit de fond est très intense (vers les faibles énergies cinétiques). La soustraction non linéaire (3) est utilisée par contre quand le bruit de fond peut être considéré constant. Ces deux procédures permettent d'avoir une très bonne reproductibilité, ce qui est important pour l'analyse quantitative.

En ce qui concerne la différenciation des différentes contributions (intrinsèques - extrinsèques), le problème est encore insoluble. Généralement, il est possible de soustraire le bruit de fond sous le pic principal et le pic de shake-up éventuel. Dans le cas de pics de plasmons, il est impossible de distinguer la partie intrinsèque de la partie extrinsèque, les pics étant superposés à la même énergie cinétique. Il est impossible également d'évaluer l'importance du processus de shake-off pour lequel les électrons participent au bruit de fond.

Cependant on peut supposer que les pourcentages de ces contributions ne sont pas trop différentes d'un pic à l'autre et donc que les rapports des intensités de pics ne sont pas entachés de grosses erreurs.

I. 5. Conclusion

La spectroscopie ESCA permet d'identifier les éléments contenus à la surface d'un matériau, dans un environnement chimique donné (distinction oxyde-métal par exemple). De plus, en utilisant les valeurs de sections efficaces calculées par Scofield, et les valeurs du libre parcours moyen calculées d'après le modèle de Penn, nous pouvons appliquer le formalisme de l'analyse quantitative pour trouver des concentrations absolues sans étalon. Cependant, nous n'ignorons pas qu'il existe une incertitude non négligeable sur les résultats provenant de ces estimations théoriques. Cette source d'erreur n'existe pas si on utilise des étalons et on s'attend alors à une meilleure précision dans ce cas. En fait, même si l'utilisation d'étalons peut être bien adaptée à certains problèmes bien particuliers, ce n'est cependant pas la solution universelle pour une analyse quantitative plus précise, car elle peut conduire à des erreurs importantes (reproductibilité du facteur géométrique, homogénéité de l'étalon, etc...) si on ne prend pas suffisamment de précautions.

Il apparaît donc que généralement il sera difficile de donner des informations quantitatives exactes sur des concentrations absolues. Néanmoins il est toujours possible moyennant une incertitude d'environ 10 % ou plus d'évaluer la composition à la surface d'un matériau homogène, dont la précision est suffisante si on veut suivre des évolutions, comparer des stoechiométries, etc... Dans la mesure où on peut atteindre une bonne reproductibilité de la mesure de l'intensité d'un pic d'une espèce chimique donnée, et une bonne sensibilité à la surface, la spectroscopie ESCA s'adapte bien à la détermination de profils de concentrations à la surface d'un matériau.

CHAPITRE II

METHODE CLASSIQUE : PROFIL PAR ABRASION IONIQUE

Introduction

- II. 1. Elimination de la résolution en profondeur de la méthode ESCA
- II. 2. Modifications amenées par l'interaction d'ions avec la matière
- II. 3. Quelques applications expérimentales
- II. 4. Conclusion

II. METHODE CLASSIQUE : PROFIL PAR ABRASION IONIQUE

L'obtention de profils de concentrations par les méthodes d'analyse de surface (ESCA, Auger, SIMS, ...) est basée essentiellement sur l'abrasion progressive de l'échantillon par un bombardement d'ions (généralement Ar^+) d'énergie voisine du KeV. Le domaine d'applications de cette méthode est très diversifié : études d'interfaces métal-oxyde, diffusions aux interfaces métalliques, dispositifs MOS, répartition des impuretés à la surface d'un matériau, composition à la surface d'aciers...

Or, ainsi qu'on l'a déjà noté dans l'introduction, généralement les "profils" trouvés par cette méthode ne sont pas exprimés par une variation de concentrations en fonction de la profondeur, mais par une variation d'intensités de pics (ESCA, Auger) en fonction du temps d'abrasion. Nous nous sommes donc posés la question : dans quelle mesure ces "profils" reflètent le véritable profil de concentrations qui existe initialement dans le matériau ?

L'analyse du problème met en évidence les facteurs suivants :

- la conversion temps \rightarrow profondeur (vitesse d'abrasion)
- la profondeur d'analyse de la méthode de mesure; en ESCA (et Auger), elle est fonction du libre parcours moyen des électrons, et de l'ordre de quelques dizaines d'angströms.
- les effets de l'interaction des ions avec la matière, soit principalement la modification du profil de concentration initial et la dégradation de la résolution en profondeur en fonction de la profondeur abrasée.

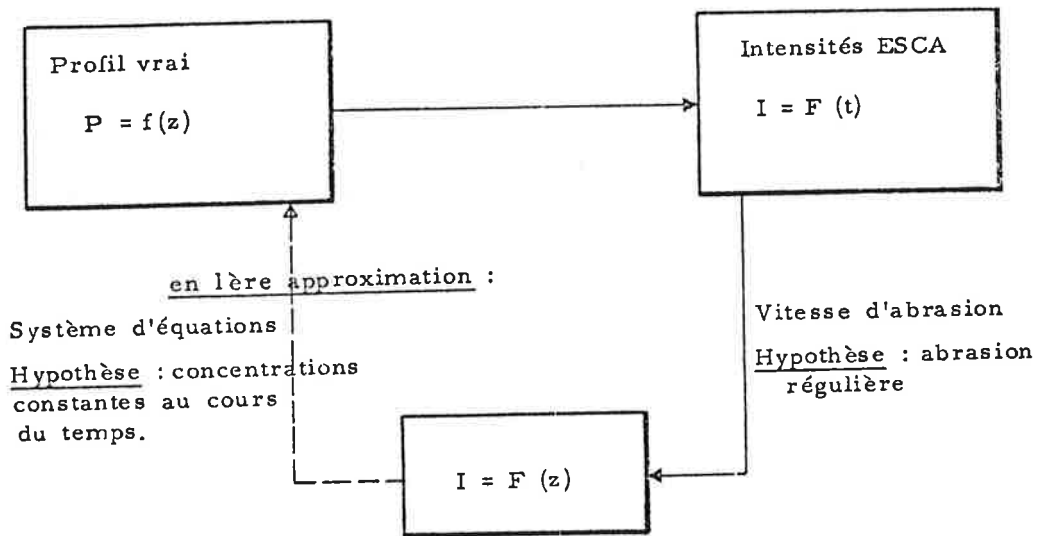
On voit d'ores et déjà que dans l'étude de profils étendus (quelques milliers d'angströms), le facteur de profondeur d'analyse est négligeable, les concentrations pouvant être supposées constantes sur toute la profondeur analysée.

Par contre, pour les profils fins (de l'ordre de grandeur de la profondeur d'analyse), ce facteur devient important. Notre travail étant axé plus particulièrement sur l'obtention de profils fins par ESCA, nous avons développé un formalisme permettant d'éliminer la profondeur d'analyse.

Pour répondre complètement à la question posée, nous avons voulu également préciser dans ce contexte quelles sont les modifications amenées par les ions et comment on peut y remédier théoriquement ou expérimentalement.

II. 1. Elimination de la résolution en profondeur de la méthode ESCA

Connaissant la vitesse d'abrasion et la loi de propagation des électrons dans la matière, on peut théoriquement établir le profil de concentrations correspondant au "profil" mesuré suivant le processus décrit par le schéma suivant.



Nous avons donc défini un modèle permettant de relier l'intensité ($I = F(z)$) aux concentrations. Soit A l'espèce chimique dont on recherche le profil. D'après le formalisme décrit au chapitre précédent et à partir d'un découpage en tranches égales planes et parallèles de l'échantillon (figure 14), on peut établir le système d'équations suivant, en supposant par ailleurs que tout le signal ESCA provient d'une profondeur de l'ordre de $3 \lambda \sin \theta$, soit $m = \left(\frac{3 \lambda \sin \theta}{x_0} + 1 \right)$ tranches :

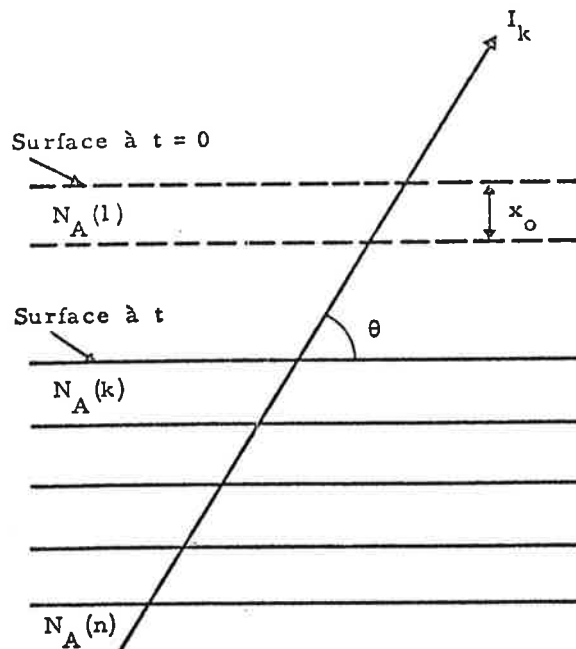


Figure 14 - Modèle permettant de relier l'intensité I_k aux concentrations dans chaque tranche $N_A(k)$, ..., $N_A(n)$.

$$\left\{ \begin{array}{l} I_1 = f_1(N_A(1), N_A(2), \dots, N_A(m)) \\ I_2 = f_2(N_A(2), N_A(3), \dots, N_A(m+1)) \\ \vdots \\ I_k = f_k(N_A(k), N_A(k+1), \dots, N_A(k+m-1)) \\ \vdots \\ I_n = f_n(N_A(n)). \end{array} \right.$$

avec $f_k(N_A(k), N_A(k+1), \dots, N_A(k+m-1)) =$

$$\begin{aligned} & k_A \lambda^{E_A(k)} N_A(k) \left[1 - \exp\left(-\frac{x_0}{\lambda^{E_A(k)} \sin \theta}\right) \right] + \\ & k_A \lambda^{E_A(k+1)} N_A(k+1) \left[1 - \exp\left(-\frac{x_0}{\lambda^{E_A(k+1)} \sin \theta}\right) \right] \cdot \exp\left(-\frac{x_0}{\lambda^{E_A(k)} \sin \theta}\right) + \\ & \dots + \\ & k_A \lambda^{E_A(k+m-1)} N_A(k+m-1) \left[1 - \exp\left(-\frac{x_0}{\lambda^{E_A(k+m-1)} \sin \theta}\right) \right] \cdot \\ & \exp\left(-\frac{x_0}{\lambda^{E_A(k+m-2)} \sin \theta}\right) \dots \cdot \exp\left(-\frac{x_0}{\lambda^{E_A(k)} \sin \theta}\right) \end{aligned}$$

où $k_A = K \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_A$

Pour un système binaire A + B, le libre parcours moyen $\lambda^{E_A(i)}$ est calculé d'après la relation (18) du chapitre I, qui permet de tenir compte de la variation du libre parcours moyen dans chaque tranche avec la concentration.

Les termes en $\left[1 - \exp\left(-\frac{x_0}{\lambda^{E_A(i)} \sin \theta}\right) \right]$ expriment l'autoabsorption des électrons dans la $i^{\text{ème}}$ tranche. Les termes en $\exp\left(-\frac{x_0}{\lambda^{E_A(j)} \sin \theta}\right)$ représentent l'absorption dans la

$j^{\text{ième}}$ tranche d'un signal provenant d'une tranche située au-dessous. Le produit :

$$\exp\left(-\frac{x_0}{\lambda A(j) \sin \theta}\right) \cdot \exp\left(-\frac{x_0}{\lambda A(j-1) \sin \theta}\right) \cdot \dots \cdot \exp\left(-\frac{x_0}{\lambda A(k) \sin \theta}\right)$$

représente l'atténuation du faisceau d'électrons émis dans la $j + 1^{\text{ième}}$ tranche quand la surface abrasée est au niveau de la $k^{\text{ième}}$ tranche.

Le même système peut être écrit pour les espèces B, C, ... existant dans l'échantillon.

Il s'agit donc de résoudre un système triangulaire de n équations à n inconnues; en effet on se limite à n inconnues en abrasant jusqu'à ce que l'on ait un profil constant où à évolution prévisible, d'où le fait que la dernière équation du système ne contienne qu'une seule inconnue.

Le système est résolu numériquement par substitution, mais de façon itérative sur les libre parcours moyens qui sont une fonction du profil. Au départ, le profil supposé est donné par le "profil" des intensités trouvées.

Le profil ainsi trouvé n'est le "profil" "vrai" qu'en $1^{\text{ère}}$ approximation. En effet, on a fait deux hypothèses : la première, vitesse d'abrasion régulière, est justifiée par une bonne maîtrise expérimentale de l'abrasion. Par contre la seconde ne l'est pas dans le cas où les effets perturbateurs du bombardement d'ions agissent sur une profondeur du même ordre de grandeur que l'étendue du profil. Les concentrations dans chaque tranche sont alors modifiées au cours du temps.

Le problème de retrouver le profil "vrai" initial sera abordé dans les paragraphes suivants, dans lesquels les effets perturbateurs des ions seront définis plus précisément.

II. 2. Modifications amenées par l'interaction d'ions avec la matière

Quand la surface d'un solide est bombardée par des ions incidents (d'énergie voisine du KeV), différents processus peuvent résulter de l'interaction des ions avec les atomes du solide [30 - 32] : modification chimique et topologique de la couche de surface, création de désordres dans le réseau atomique, émission d'atomes, ions et clusters résultant de collisions élastiques, et aussi émission d'électrons et de photons résultant de collisions inélastiques.

La réduction chimique par bombardement d'ions de certains oxydes semble être liée à la grandeur des enthalpies de formation de ces oxydes. Ainsi les oxydes PdO, CuO, PbO, NiO, FeO, WO₂, WO₃ sont réduits sous impact, la réduction allant souvent jusqu'au métal, tandis que ZnO, SnO₂, SiO₂, Ti₂O₂, et Al₂O₃ sont inchangés [33]. Il ne sera donc pas possible de déterminer des profils d'espèces chimiques par abrasion dans les oxydes réactifs, ce qui limite le domaine d'application de la méthode.

Pour un matériau homogène dont la surface n'est pas parfaitement plane, la variation du rendement de pulvérisation (ou de "sputtering") avec l'angle d'incidence des ions est à l'origine de modifications topographiques de la surface. Le rendement de pulvérisation (S) est le

nombre d'atomes émis par ion incident. Ce paramètre est une fonction de la masse et de l'énergie des ions incidents et de la masse des atomes de la cible. Sigmund [34] a proposé un modèle d'interprétation de la pulvérisation basé sur des cascades de collisions élastiques aléatoires permettant de calculer S ; l'éjection d'atomes est alors traitée comme le résultat du dépôt d'énergie de l'ion (ou "dommages" créés) près de la surface au cours de chocs avec les atomes. Un autre modèle consiste à décrire le phénomène de pulvérisation par l'existence d'une "pointe thermique" localisée au point d'impact, dans laquelle la densité de cascades de collisions serait tellement forte que l'élévation de la température locale suffirait à provoquer l'évaporation thermique du matériau (figure 15). La question de savoir quel est des deux phénomènes celui qui est

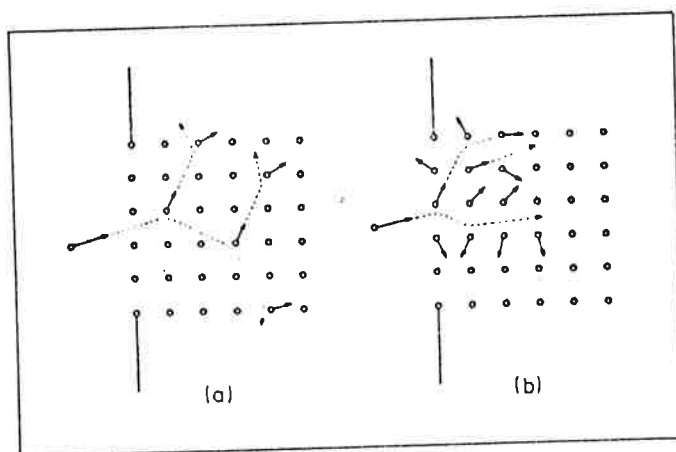


Figure 15 - Mécanismes de pulvérisation :
 a - cascade de collisions : une faible partie des atomes est en mouvement
 b - pointe thermique où tous les atomes sont en mouvement.

responsable de la pulvérisation, ou s'il existe d'autres phénomènes est toujours d'actualité [35], notamment pour interpréter l'émission d'espèces chargées [36]. Il semble néanmoins que les deux phénomènes décrits coexistent, et que la "pointe thermique" soit prédominante pour des ions incidents de masse très élevée et d'énergie pas trop importante [37]; sinon le modèle de Sigmund donne des prédictions en accord avec l'expérience sur la variation de S avec la masse et l'énergie des ions incidents, la masse des atomes cibles (figure 16), et avec l'angle d'incidence (figure 18). Grossièrement S varie avec l'énergie comme le pouvoir d'arrêt nucléaire (pour collisions atomiques élastiques), le pouvoir d'arrêt électronique (pour collisions inélastiques) étant négligeable pour des énergies faibles (figure 17).

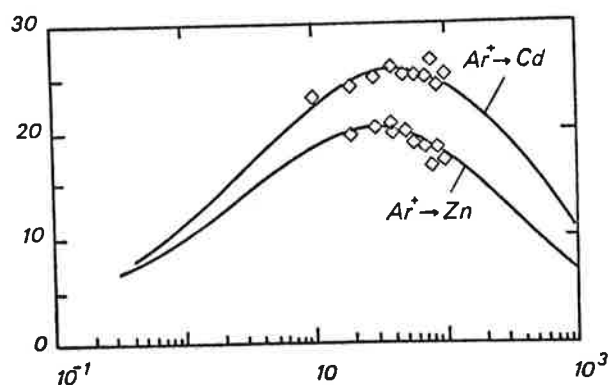


Figure 16 - Variation du rendement de pulvérisation (S) avec l'énergie, pour deux atomes cible de masse différente, d'après Sigmund [34].

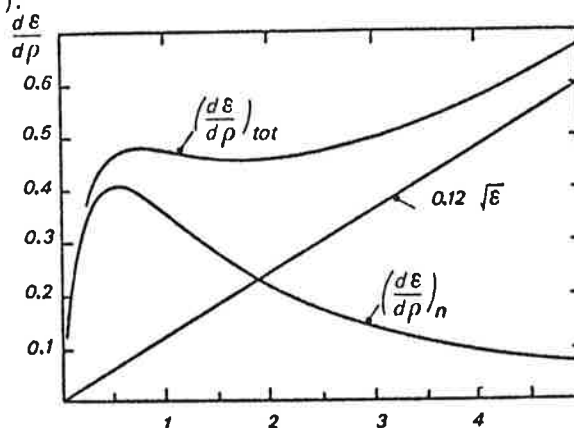


Figure 17 - Pouvoir d'arrêt nucléaire $[\frac{dE}{d\rho}]$ et électronique ($0.12\sqrt{\epsilon}$) en fonction de l'énergie réduite ($\sqrt{\epsilon}$), d'après la réf. [41].

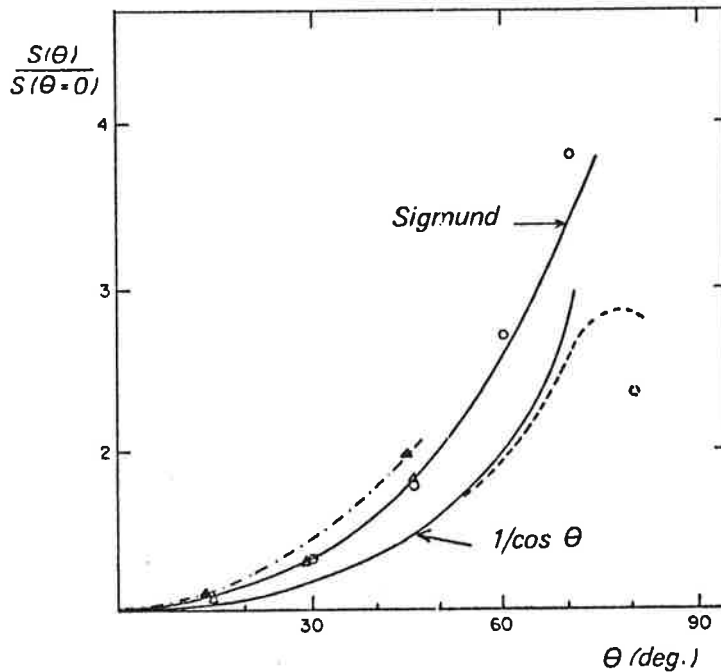


Figure 18 - Variation du rendement de pulvérisation avec l'angle d'incidence, d'après Sigmund [34].

La figure 18 montre la variation de S avec l'angle d'incidence du faisceau d'ions, θ étant l'angle qu'il fait avec la normale à la surface. Plus θ augmente, plus la cascade de collisions a de chances de se trouver près de la surface donc de provoquer l'éjection d'atomes; S croît donc jusqu'à un maximum situé typiquement entre 50° et 80° , puis décroît brusquement jusqu'à 0. Le taux de variation avec l'angle est une fonction du rapport des masses projectile-cible : si le projectile est très léger devant la cible, S varie comme $(\cos \theta)^{-1}$, et sinon comme $(\cos \theta)^{-5/3}$.

Tout ceci nous amène dans un premier temps à l'explication des phénomènes responsables des changements de la topographie d'une surface soumise à l'abrasion ionique :

pour un échantillon homogène isotrope présentant une rugosité non nulle à la surface, certaines parties seront plus vite abrasées que d'autres du fait de la variation de l'angle d'incidence vrai le long de la surface. Il existe des méthodes permettant de prévoir la forme finale atteinte à l'équilibre [38]. La figure 19 montre quelques exemples.

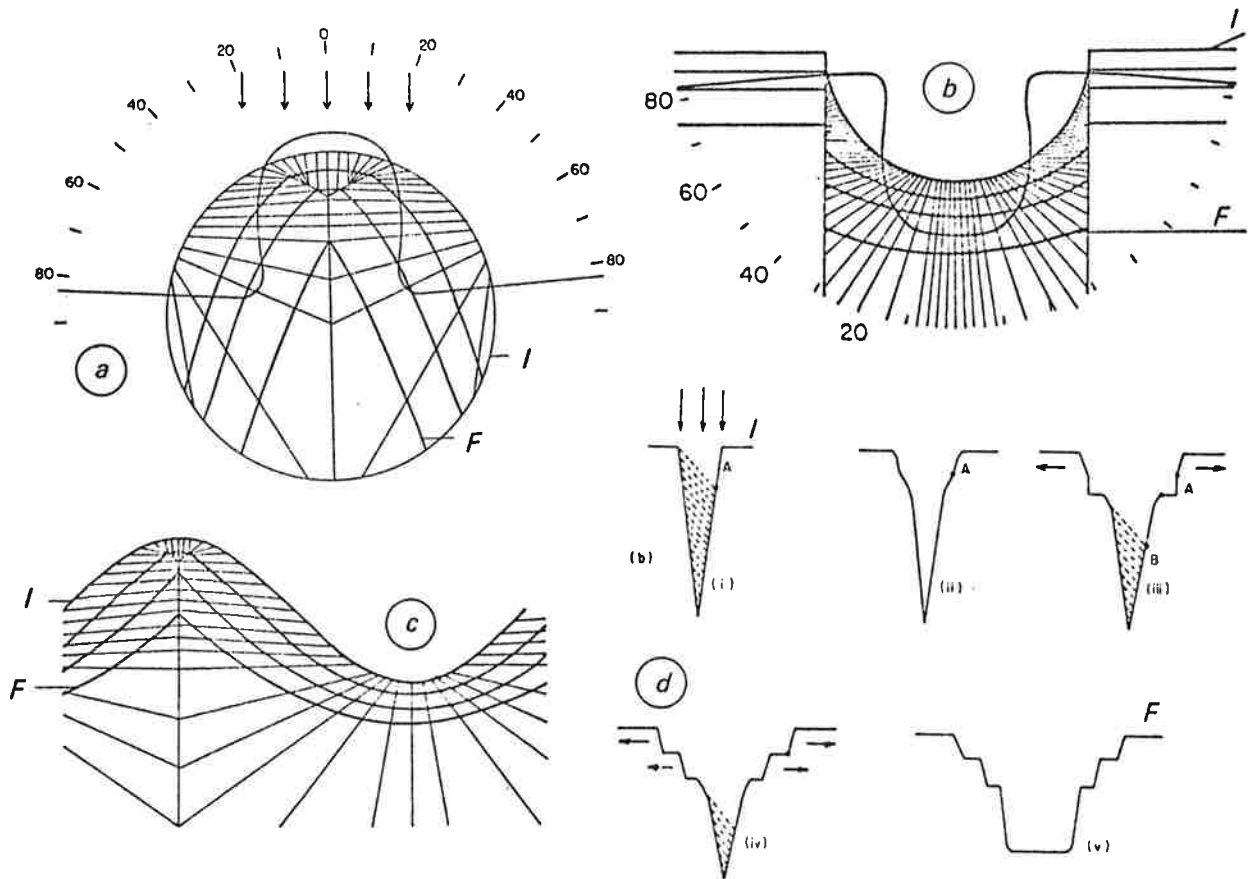


Figure 19 - Exemples d'évolution de structures de surfaces bombardées par un faisceau d'ions : formes initiales (I) sphérique convexe (a), concave (b), sinusoidale (c), cavité avec formation de terrasses, et formes finales (F).

La redéposition des espèces pulvérisées joue aussi un rôle important dans la modification de la surface, tant du point de vue structural que du point de vue de la composition élémentaire.

De plus, même pour une surface initiale qui serait réellement plane, il y a généralement formation d'un cratère résultant de la non-homogénéité de l'intensité du flux d'ions incidents, et dont les dimensions sont celles du faisceau d'ions.

Finalement, pour un matériau polycristallin, les rendements de pulvérisation dépendent de l'orientation cristallographique des grains, ce qui entraîne un facettage de la surface, l'existence de dislocations comportant des impuretés va aussi favoriser l'apparition de cônes à la surface.

Les modifications amenées par ces phénomènes vont à l'encontre du modèle d'une surface idéalement plane et "figée" que nous avons proposée au paragraphe II. 1. et qui est le plus souvent sous-entendu dans de nombreux travaux déjà publiés. Le cas le plus défavorable

est celui d'une surface ayant une rugosité initiale non négligeable devant l'aire analysée de l'échantillon (rugosité de quelques microns pour $\sim 1 \text{ mm}^2$ de surface analysée). Il n'est pas possible cependant de tenir compte de l'importance de la rugosité et de son évolution au cours de l'abrasion dans le formalisme de la mesure ESCA.

On peut néanmoins limiter ces effets en partant d'une surface très bien polie; l'importance de la rugosité initiale et finale pourrait être contrôlée au microscope électronique à balayage. Les effets de cratère peuvent être éliminés en utilisant une procédure maintenant classique en sonde ionique ou en SIMS qui est le balayage du faisceau d'ions, ou encore en analysant sur une aire de petites dimensions devant celles du faisceau d'ions (c'est le cas du spectromètre HP 5950 A et de l'analyseur ionique CAMECA).

On a vu que le rendement de pulvérisation était aussi une fonction de la masse des ions incidents et de la masse des atomes cibles. La variation de S avec les rapports de masse projectile-cible est illustrée par la figure 20. Ainsi, pour un échantillon composé de différents éléments, les lourds seront éjectés préférentiellement au légers.

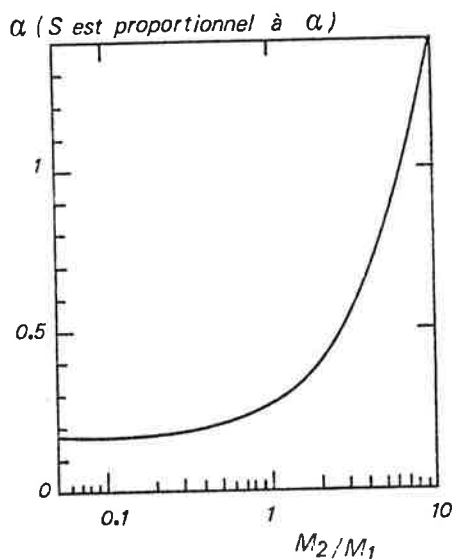


Figure 20 - Variation du rendement de pulvérisation (S est proportionnel à α) avec le rapport des masses projectile-cible, d'après Sigmund [34]

Non seulement ce phénomène peut être également responsable dans certains cas de changements topographiques de la surface (cas de petites inclusions de faible rendement de pulvérisation dans une matrice de rendement plus élevé par exemple), mais encore il est à l'origine de la formation d'une couche superficielle de composition différente de celle du volume. En effet, au bout d'un certain temps de pulvérisation, il s'établit un équilibre (en l'absence de phénomènes de diffusion ou d'évaporation thermique), pour lequel la composition des atomes éjectés est celle de la composition en masse du matériau abrasé. Un exemple typique est celui des alliages, où l'enrichissement en l'un des éléments sous bombardement ionique a été observé dans de nombreuses expériences (ESCA, Auger) : enrichissement en Ni dans Cu Ni [2], en Au dans Ag Au [39] par exemple. C'est un sujet qui a suscité un réel intérêt ces dernières années, du fait certainement que le bombardement ionique est aussi un moyen de préparation des surfaces "propres". Pour l'obtention de profils, le temps nécessaire à l'obtention de l'état

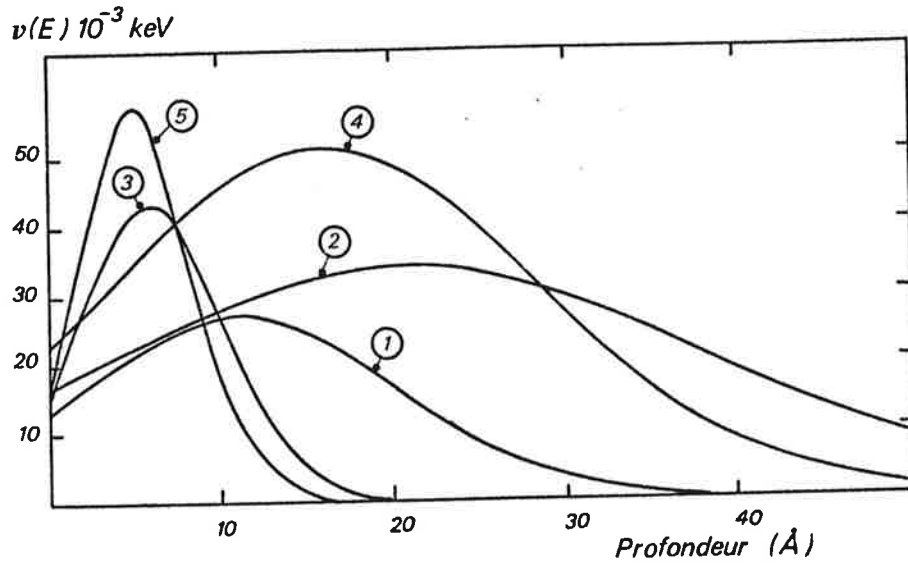
d'équilibre et l'épaisseur de la couche "altérée" peuvent limiter la résolution en profondeur. Le cas le plus défavorable est celui d'une impureté en faible concentration, et de faible rendement de pulvérisation : l'équilibre serait atteint au bout de quelques centaines d'angströms; par contre c'est après abrasion de quelques monocouches qu'il est atteint pour un solide homogène et des rendements voisins [40]. On pourrait envisager de calculer de façon simple la composition de la couche altérée à partir des rendements de pulvérisation de chaque constituant si ils ne dépendaient pas du milieu environnant; or cette condition n'est pas prédite par le mécanisme même de pulvérisation par cascade de collisions d'atomes voisins du réseau, où les trajectoires et les énergies sont des fonctions de la masse des atomes, ni vérifiée expérimentalement. De plus, des phénomènes d'interdiffusion, particulièrement importants si l'élévation de température est notable, viennent compliquer encore l'équilibre entre les compositions de surface et de volume. Il s'avère que, dans les cas non favorables, et pour obtenir des profils fins par ESCA ou Auger dont la profondeur d'analyse risque d'être inférieure ou égale à l'épaisseur de la couche altérée, l'information recherchée risque d'être profondément modifiée, et les mesures peuvent même conduire à des interprétations erronées.

Une autre source de dégradation de la résolution en profondeur de la méthode d'obtention de profils par abrasion ionique consiste dans les conséquences amenées par la cascade de collisions à l'origine de la pulvérisation. En effet, les atomes ayant subi une collision et donc reçu une quantité d'énergie sont déplacés de leur site d'équilibre du réseau atomique initial, ce qui crée un mélange d'atomes dans la zone où se répartissent les dommages. A partir de la théorie de l'interaction ion-matière et des calculs de Winterbon, Sigmund et Sanders [41], il est possible d'évaluer assez facilement des courbes de distribution spatiale du parcours des ions incidents et des dommages créés pour tout système projectile-cible (des gaussiennes en première approximation), d'énergie et d'angle d'incidence donnés. La figure 21 montre un exemple de courbes de distributions de dommages calculées pour Ar^+ et Ne^+ dans Si, à des énergies et angles différents, avec les rendements de pulvérisation correspondants. A titre d'exemple également, les parcours moyens d'ions Ar^+ dans le silicium = 26 \AA à 1 KeV, 42 \AA à 2 KeV et 80 \AA à 5 KeV, pour 17 \AA à 2 KeV dans le palladium. De façon générale, les dommages se répartissent dans une zone située plus près de la surface que les parcours des ions.

Un autre moyen de calcul des courbes de parcours et de dommages est de faire un calcul complet par la méthode de Monte-Carlo. La figure 22 illustre bien le modèle de collisions en cascade provoquant la pulvérisation et le mélange d'atomes : c'est un résultat de calculs de R. Shimizu et coll. [42, 43].

Les tendances générales qui se dégagent de telles études théoriques et de résultats d'expériences tentant d'évaluer les facteurs importants du mélange d'atomes (appelé aussi "knock-on" du fait du transfert de moment préférentiel vers l'intérieur du solide au cours des chocs) [44, 45] sont que :

plus l'énergie des ions incidents est grande, plus les parcours des ions sont grands et les dommages sont importants en intensité et en volume,








Angle d'incidence	Légende			Rendements de pulvérisation					
									
Energie (KeV)	0.8	2.	0.8	0.8	2.	5.	0.8	2.	5.
Ne ⁺	1	2	3	0.76	0.76	1.04	1.23	1.49	1.68
Ar ⁺		4	5	0.93	1.2	1.5	1.64	2.09	2.61

Figure 21 - Courbes de distribution des dommages et rendements de pulvérisation correspondants

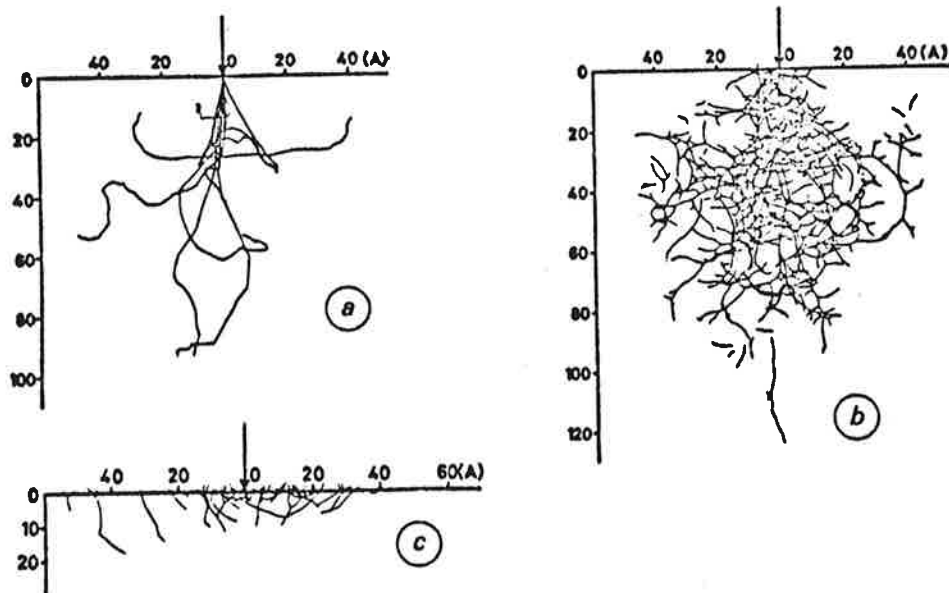


Figure 22 - Calcul Monte-Carlo pour Ar⁺ 4 KeV dans Si : des trajectoires des ions Ar⁺ (a), des atomes de recul (b) et des atomes éjectés (c). [42, 43]

pour un angle d'incidence important (60° par rapport à la normale à la surface), les dommages restent confinés plus près de la surface et le rendement de pulvérisation est plus élevé,

finalement le facteur masse est moins primordial (si les masses ne sont toutefois pas trop élevées), mais les dommages sont néanmoins plus faibles pour le néon que pour l'argon (d'après l'exemple de la figure 21), et il est établi par ailleurs [46] que le rapport du parcours des atomes de recul au parcours des ions incidents augmente avec la masse de l'ion incident.

Si on fait la synthèse des effets des perturbations amenées par les ions, on voit que les erreurs qu'on ferait si on assimilait la courbe du "profil" $I = F(t)$ (ou $I = F(z)$) au profil vrai $P = f(z)$ se traduiraient suivant deux modes (mise à part la résolution de la sonde d'analyse)

- une erreur sur l'échelle des abscisses provenant de la dégradation de la résolution en profondeur, d'autant plus importante que la profondeur abrasée est grande (knock-on, rugosité)
- une erreur sur l'échelle des ordonnées provenant de la modification de la composition à la surface (pulvérisation préférentielle).

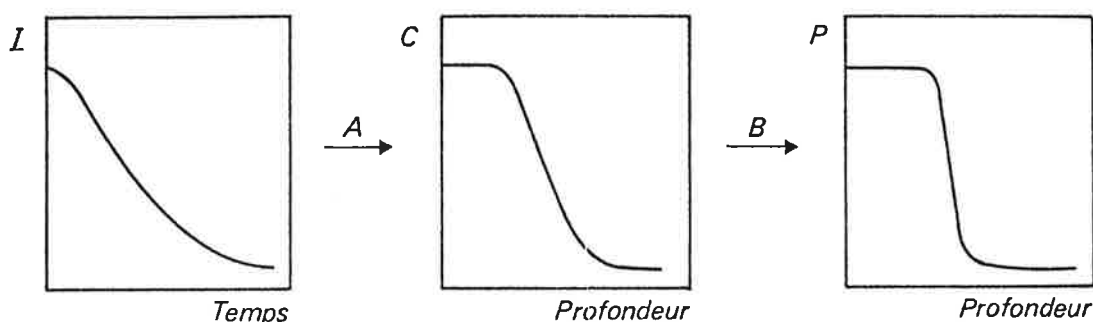
Un moyen expérimental de minimiser les effets de "knock-on" est donc de choisir des ions de faible énergie (inférieure à 1 KeV) et de masse peu élevée, et de bombarder la surface sous un angle d'incidence grand ($\sim 50^\circ - 70^\circ$ par rapport à la normale); malgré tout ils ne pourront pas être éliminés complètement de cette façon. L'estimation théorique de la distribution des dommages créés peut permettre l'établissement semi-empirique d'une fonction de dommage prenant en compte le déplacement des atomes. Le profil mesuré est alors une convolution du profil réel par cette fonction indépendante de la profondeur.

Mais il reste encore les effets de rugosité (rugosité initiale intrinsèque et son évolution sous bombardement) qui dégradent la résolution en profondeur. Ceux-ci varient avec la profondeur, et il n'existe pas de moyens théoriques permettant de les évaluer; ils peuvent cependant être négligeables dans le cas d'une abrasion de faible étendue ($< 100 \text{ \AA}$) sur un échantillon homogène de faible rugosité initiale.

Dès lors, la procédure la plus raisonnable pour prendre en compte globalement le "knock-on" et la rugosité consiste à établir expérimentalement la fonction d'élargissement propre à un problème particulier. Pour cela, il faut analyser une série d'échantillons sur lesquels on a effectué des dépôts d'épaisseur croissante (profil en "marche") et en tirer la fonction d'élargissement en fonction de la profondeur; ou bien analyser des échantillons de type "sandwiches" avec différentes positions pour la couche intermédiaire.

Une procédure numérique de déconvolution permet alors de remonter au profil vrai. Ce procédé a été utilisé récemment par Ho et Lewis pour l'étude de couches Cu/Ni et Au/Ag/Au de quelques centaines d'angströms [47].

Finalement, il sera possible de remonter au profil vrai ($P = f(Z)$), soit en déterminant expérimentalement la fonction d'élargissement globale (G) en fonction de la profondeur, soit en l'estimant théoriquement, et en adoptant la procédure décrite par le schéma suivant :



A : Elimination de la profondeur d'analyse par la résolution d'un système d'équations
 B : Elimination des effets du bombardement d'ions par déconvolution $P = C \otimes G$.

Nous pensons que cette procédure, bien que délicate à mettre en oeuvre, est celle qu'il faut adopter si on veut améliorer la résolution. Benninghoven [48] a proposé un modèle d'érosion paramétrisé, qui a ensuite été développé par Hofmann [49, 50].

Ce modèle permettant de prédire une fonction d'élargissement, est basé sur une interprétation probabiliste de l'érosion : ils font l'hypothèse que la profondeur d'origine des atomes éjectés est une monocouche, celle-ci étant abrasée proportionnellement à son taux de recouvrement. Si les paramètres ajustés sur l'expérience (l'un d'entre eux est l'épaisseur de la monocouche) peuvent atteindre dans certains cas des valeurs réalistes, par contre les hypothèses sur lesquelles est bâti le modèle sont contestables, et récemment, Wittmaack et Schulz ont montré sur des exemples expérimentaux de profils que les paramètres sont purement artificiels et n'ont pas de signification physique [83].

II. 3. Quelques applications expérimentales

Dans un premier temps, nous avons testé la procédure d'élimination de la résolution en profondeur de l'analyse ESCA (étape A) sur deux systèmes :

- une ségrégation en surface : impureté de Si dans l'alumine
- un profil d'implantation "gaussien" : argent dans palladium.

Les expériences ont été réalisées sur le HP 5950 A (source d'excitation $AlK\alpha$). Pour cela, nous avons d'abord déterminé les vitesses d'abrasion. Notre méthode consiste à préparer in situ, à partir du matériau à analyser, une couche mince dont l'épaisseur ($\sim 1000 \text{ \AA}$) est mesurée par interférométrie et à la décaper entièrement dans des conditions expérimentales bien déterminées, qui sont exactement celles de l'expérience de détermination du profil correspondant. Le tableau 1 ci-contre contient les résultats obtenus pour un bombardement d'ions argon de 2 KeV. Le courant d'ions reçu sur la canne est de $20 \mu\text{ A}$; la pression en argon dans la chambre est de $3 \cdot 10^{-6}$ torr.

Matériau	Vitesse d'abrasion
Al_2O_3	$2.1 \text{ \AA} / \text{mn}$
Pd	$10 \text{ \AA} / \text{mn}$

Tableau 1 - Mesure de vitesses d'abrasion dans Al_2O_3 et Pd.

Impureté de silicium (Si O_2) dans une matrice d'aluminium ($\text{Al}_2 \text{O}_3 - \text{Al}$)

La figure 23 montre l'évolution des spectres ESCA des niveaux de coeur Si 2p et Al 2p et des intensités mesurées en fonction de la profondeur abrasée. Les profils extraits sont à la figure 24.

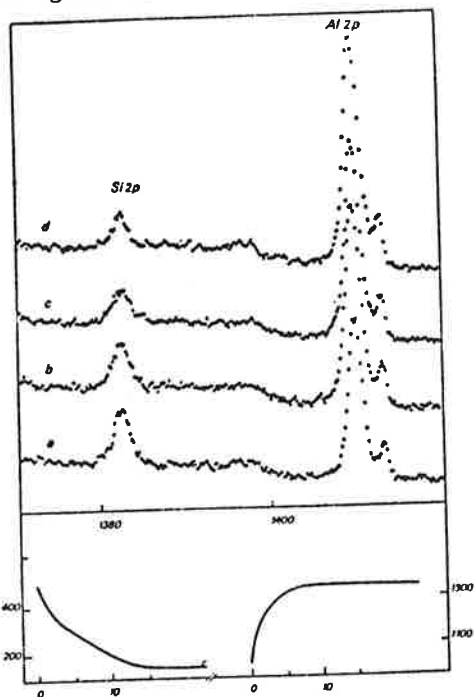


Figure 23 - Spectres ESCA et intensités mesurées

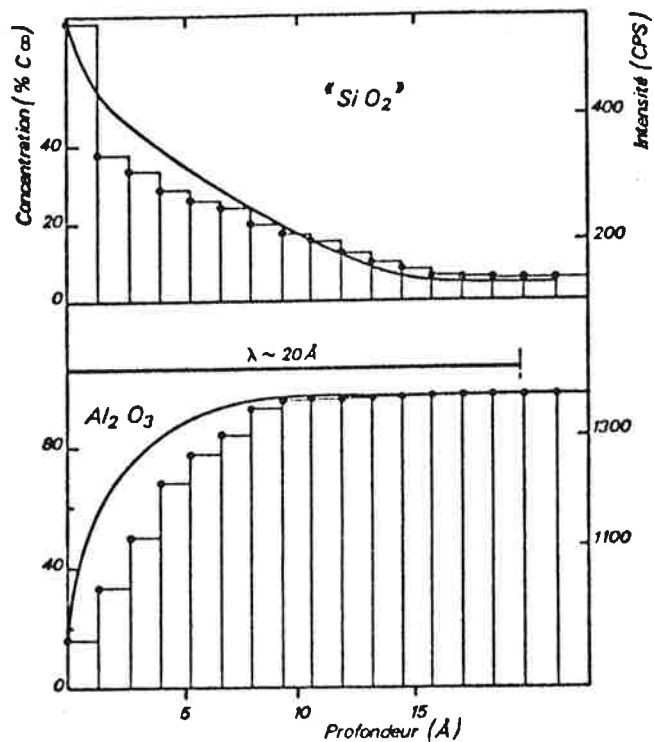


Figure 24 - Intensités mesurées (-) et profils extraits(●●●)

Implantation d'argent dans une matrice de palladium

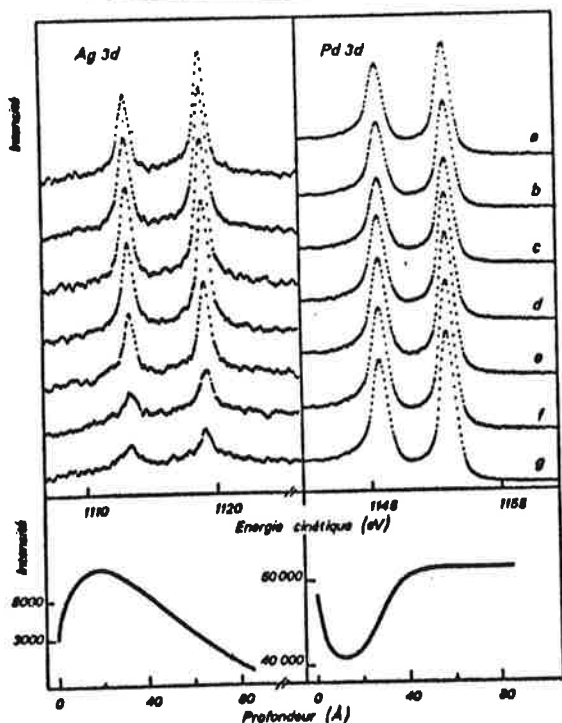


Figure 25 - Spectres ESCA et intensités mesurées

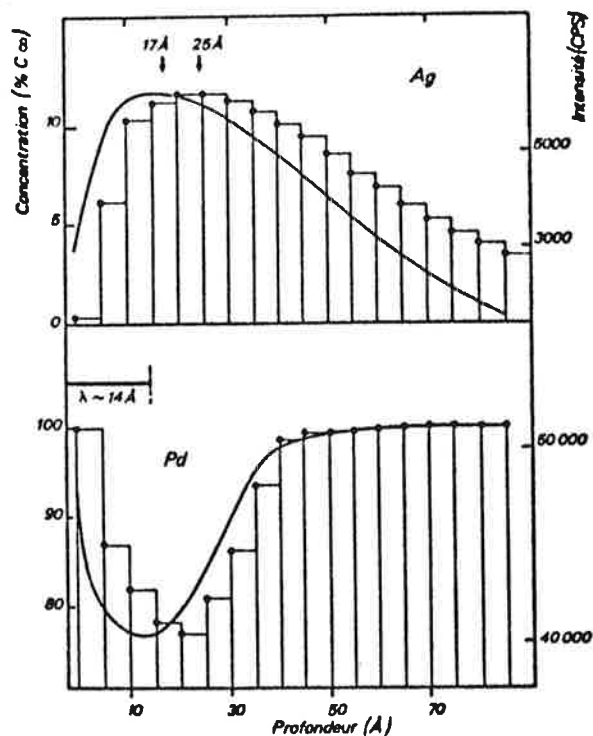


Figure 26 - Intensités mesurées (-) et profils extraits(●●●)

L'implantation a été réalisée avec des ions Ag^+ de 10 KeV.

La figure 25 montre l'évolution des spectres ESCA des niveaux 3d de l'argent et du palladium, et les intensités mesurées en fonction de la profondeur abrasée et la figure 26 les profils extraits.

Ces résultats montrent l'intérêt du traitement numérique servant à enlever la profondeur analysée. (étape A). Le cas du profil d'implantation est particulièrement significatif; une analyse simpliste de l'évolution des pics ESCA indiquerait un maximum centré vers 17 \AA alors que la position définie après traitement numérique est d'environ 25 \AA . Notons que le maximum calculé (parcours d'ions Ag^+ de 10 KeV dans du palladium) est de 24.8 \AA , l'accord est donc excellent. Par contre, l'asymétrie prononcée du profil est attribuable aux effets de déplacement d'atomes (knock-on) lors de l'implantation mais aussi lors de l'abrasion.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié des profils de type "marche" : Ag/Pd et Ag/ Al_2O_3 . Les mesures ont été réalisées sur le VG ESCA 3 Mark II (source d'excitation $\text{AlK}\alpha$, ions Ar^+ de 1 KeV d'incidence 50° par rapport à la normale), à la suite de mesures de distributions angulaires sur les mêmes échantillons dont les résultats figurent dans le chapitre III suivant. Les conditions de préparation des deux systèmes Ag/Pd et Ag/ Al_2O_3 y figurent également. Ces expériences ont été réalisées dans le but de comparer les deux méthodes d'obtention de profils : abrasion ionique et distributions angulaires, mais nous ne présenterons ici que les résultats des mesures par abrasion ionique. Pour le système Ag/Pd, les figures 27 et 28 montrent les intensités mesurées et les profils extraits, et de même pour le système Ag/ Al_2O_3 les figures 29 et 30.

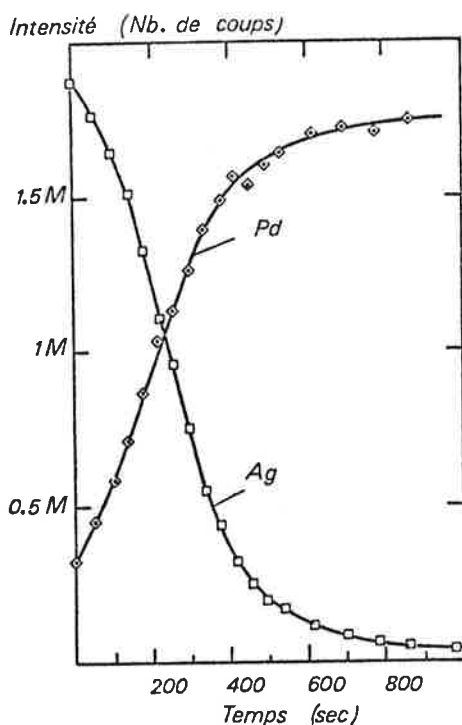


Figure 27 - Intensités des niveaux 3d ($3/2 + 5/2$) de Ag et Pd, mesurées en fonction du temps d'abrasion

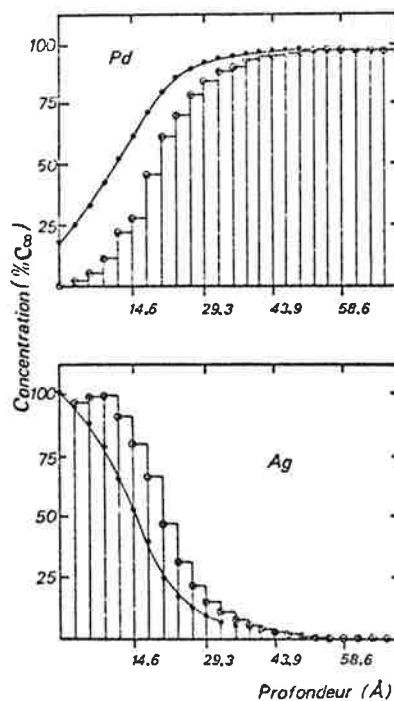


Figure 28 - Intensités mesurées, en fonction de la profondeur (...) et profils extraits (ooo)

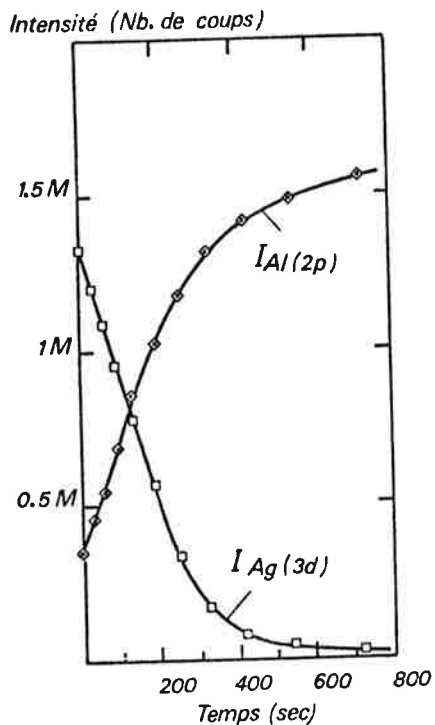


Figure 29 - Intensités des niveaux 3d (3/2 + 5/2) de Ag et 2 p 3/2 de Al, mesurées en fonction du temps d'abrasion.

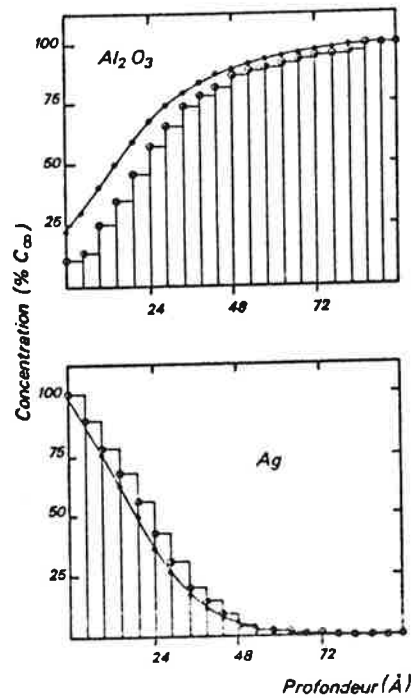


Figure 30 - Intensités mesurées, en fonction de la profondeur (—) et profils extraits (ooo)

Pour ce système, nous avons extrait la fonction d'élargissement totale, étant donné que l'interface est en fait pratiquement abrupte (il est correct de supposer qu'il n'existe pas d'interdiffusion entre le dépôt et le substrat, et c'est vérifié par le profil obtenu par la méthode des distributions angulaires). Le résultat présenté sur la figure 31 montre une fonction dissymétrique, de largeur à mi-hauteur égale à une trentaine d'angströms et donc illustre

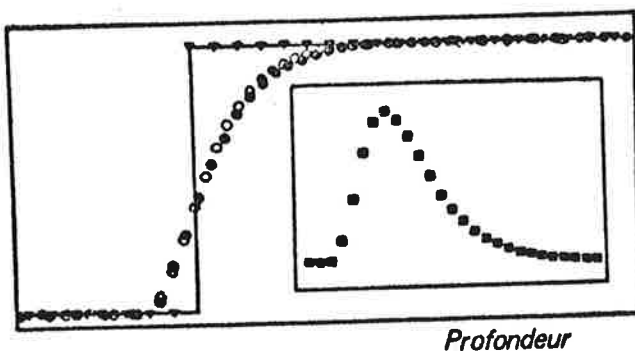


Figure 31 - Extraction de la fonction d'élargissement globale ■

- ▼ Profil original
- Profil convolué
- Intensités expérimentales.

l'ampleur des perturbations amenées par le bombardement d'ions lors d'une abrasion de quelques 50 Å.

II. 4. Conclusion

L'extraction de la profondeur analysée par ESCA selon la méthode que nous avons établie représente une étape dans la recherche du profil "vrai". Celui-ci ne pourra être obtenu que si l'on sait estimer la perte de résolution (fonction d'élargissement) due aux perturbations amenées par les ions incidents. Devant la complexité de la procédure d'établissement de la fonction d'élargissement et l'importance des incertitudes qui demeureraient, la recherche d'une nouvelle méthode non destructive devient une nécessité. Aussi, nous avons préféré axer nos efforts sur l'établissement d'une méthode basée sur la variation de la profondeur analysée avec l'angle d'émission des électrons.

CHAPITRE IIIDETERMINATION DE PROFILS PAR DISTRIBUTIONS ANGULAIRESIII. 1. Principe de la méthodeIII. 2. Modèle d'analyse quantitativeIII. 3. Mise en équations du problème

III. 3. 1. Travaux préliminaires

- Système d'équations
- Résolution numérique

III. 3. 2. Méthode d'extraction du profil

- Principe
- Résolution

III. 4. Mise en oeuvre de la méthode

III. 4. 1. Problèmes fondamentaux

III. 4. 2. Problèmes expérimentaux

III. 5. Les résultats expérimentauxIII. 5. 1. Profils tests de type "marche" Ag/Pd et Ag/Al₂O₃III. 5. 2. Application à l'étude de l'interface SiO₂-Si

III. 5. 3. Application à l'étude de la ségrégation à la surface de l'alliage CuNi

III - DETERMINATION DE PROFILS PAR DISTRIBUTIONS ANGULAIRES

III.1. Principe de la méthode

La méthode originale des distributions angulaires que nous proposons comme une alternative à la méthode par bombardement ionique est destinée uniquement à la détermination de profils fins, c'est-à-dire pour des variations de concentrations s'étendant sur une profondeur de l'ordre d'environ 100 Å.

Elle consiste à utiliser les propriétés de la loi d'atténuation exponentielle d'un faisceau d'électrons dans la matière. La profondeur analysée par la mesure de l'intensité d'un pic d'électrons de coeur dépend de la valeur du produit $\lambda \sin \theta$, où λ est le libre parcours moyen des électrons mesurés et θ l'angle d'éjection par rapport à la surface.

Ainsi la figure 32 met en évidence la dépendance avec l'angle d'éjection du pourcentage des électrons provenant des profondeurs λ , 2λ et 3λ , par rapport à l'intensité totale du pic. Il s'ensuit que pour faire varier la profondeur analysée, il est possible d'agir soit sur λ , soit sur θ . Faire varier λ revient à faire varier l'énergie cinétique des électrons et donc l'énergie de la source excitatrice, en disposant soit d'une large gamme de sources ponctuelles, soit d'une source d'excitation d'énergie continue telle que le rayonnement synchrotron, comme l'ont fait D. T. Ling et coll [51] (ségrégation à la surface de l'alliage CuNi) et R. S. Bauer et coll. [52] (interface SiO₂-Si). En fait, ces deux possibilités ne conviennent pas pour les spectromètres ESCA commerciaux usuellement rencontrés dans les laboratoires. On envisage donc de jouer sur le deuxième paramètre, l'angle d'éjection θ et d'effectuer une distribution angulaire des électrons analysés.

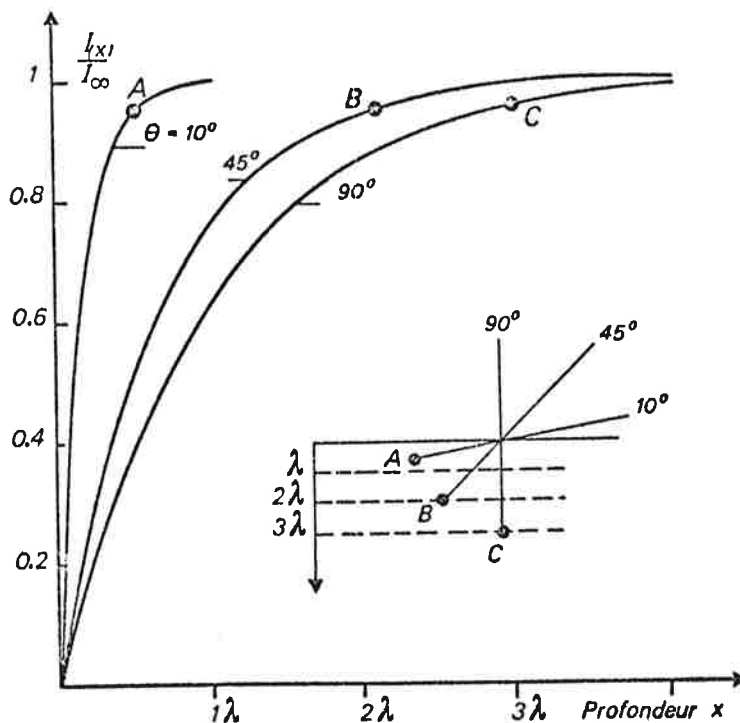


Figure 32 - Pourcentage du signal provenant d'une profondeur x (par rapport à $x = \infty$) pour $\theta = 10^\circ$, 45° et 90° .

Jusqu'à présent, seules des mises en évidence de compositions différentes entre la surface et le volume ont été réalisées expérimentalement :

- en Auger par exemple, en choisissant deux pics correspondant à des transitions d'énergie très différente, de nombreux auteurs [53-57] favorisent l'information provenant de la surface par rapport à la masse et ont pu ainsi mettre en évidence les ségrégations à la surface d'alliages tels que CuNi, CuAu, PbIn, AuAg, AuPd par exemple.
- en XPS, des expériences de distributions angulaires ont déjà montré que la variation de la sensibilité à la surface du signal avec l'angle d'éjection des électrons pouvait être utilisée pour différencier la surface du volume [58-63]. Afin de décrire de façon plus quantitative les phénomènes, Fadley et coll. [64] ont développé le modèle d'analyse quantitative (dont le formalisme a été établi au I 4.1.) proposé initialement par Henke [65], et calculé l'importance des effets de la rugosité sur les intensités mesurées en fonction de l'angle d'émission.

Notre travail constitue une des premières tentatives de détermination de profils de concentration par distributions angulaires. En effet, au moment de la rédaction de ce manuscrit, seul récemment a été publié un travail de chercheurs japonais [66] dans lequel est décrite une démarche d'extraction de profils par distributions angulaires semblable à la nôtre, bien que la méthode numérique utilisée soit différente. Ils ne l'ont appliquée qu'à un seul système physique (profil d'une couche de césium déposée sur du molybdène) en se servant de résultats expérimentaux publiés par Fraser et coll. [58].

III.2. Modèle d'analyse quantitative

Pour déterminer un profil, il a été nécessaire de définir un modèle d'analyse quantitative permettant de relier les intensités mesurées à chaque angle avec les concentrations différentes suivant la profondeur. On s'intéresse plus précisément à un système binaire, plus simple, bien que le modèle puisse être étendu par la suite à plus d'inconnues.

Le principe du modèle choisi est illustré sur la figure 33. On fait les hypothèses suivantes :

- la surface est supposée uniformément plane
- l'échantillon est découpé en une série de tranches égales, planes, parallèles, dans lesquelles la densité atomique ($N_A(i)$, $N_B(i)$) de chaque constituant (A et B) est supposée constante.

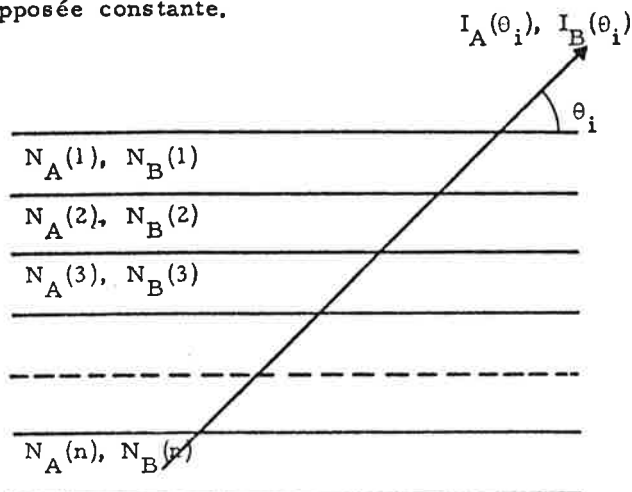


Figure 33 - Modèle permettant de relier les intensités $I_A(\theta_i)$ aux concentrations $N_A(1), N_B(1), \dots, N_B(n)$.

On peut alors écrire en s'inspirant des relations écrites à la figure 7 du chapitre I, que pour chaque angle θ_i , l'intensité du pic de photoélectrons provenant de l'élément A ($I_A(\theta_i)$) est la sommation de l'intensité provenant de chacune des tranches, modulée par l'atténuation exponentielle dans les tranches situées au-dessus, et de même pour B. Ainsi :

$$I_A(\theta_i) = \sum_{k=1}^n k_A \lambda^{E_A(k)} N_A(k) \left[1 - \exp\left(-\frac{x_0}{\lambda^{E_A(k)} \sin \theta_i}\right) \right] \cdot \exp\left(-\frac{x_0}{\lambda^{E_A(k-1)} \sin \theta_i}\right) \exp\left(-\frac{x_0}{\lambda^{E_A(k-2)} \sin \theta_i}\right) \dots \exp\left(-\frac{x_0}{\lambda^{E_A(1)} \sin \theta_i}\right) \quad (19)$$

$$\text{où } k_A = \phi T A_o \Omega_o \frac{d\sigma}{d\Omega}$$

$\lambda^{E_A(k)}$ représente le libre parcours moyen dans la $k^{\text{ième}}$ tranche pour l'énergie cinétique du pic considéré dû à l'espèce chimique A. Son calcul se fait d'après la relation (18).

k_A est indépendant des concentrations, mais varie par contre avec l'angle d'analyse θ_i comme on l'a noté au I.4.1.

De ce fait, l'utilisation d'intensités absolues doit nécessairement être accompagnée de la détermination expérimentale de la fonction de variation avec l'angle propre à chaque échantillon. Dans les rapports d'intensité, les facteurs ϕ , A_o et Ω_o s'éliminent.

La section efficace peut être évaluée d'après les calculs de Scofield (cf. I.4.3.) ou englobée dans la mesure de la constante au moyen d'un étalon.

On va pouvoir écrire la relation (19) pour chaque angle θ_i de mesure, et donc établir un système d'équations reliant intensités et concentrations.

III.3. Mise en équations du problème

L'idée de départ la plus simple est d'établir un système d'équations linéaires (ou linéarisables) où les inconnues sont les concentrations dans chaque tranche. Le système doit pouvoir être facilement résolu numériquement au moyen d'un minicalculateur et conduire ainsi au profil recherché. La réalisation de cette idée a abouti en fait à des travaux préliminaires, précédant l'établissement de la méthode numérique définitive de l'extraction du profil.

III.3.1. Travaux préliminaires

- système d'équations

En faisant l'approximation que la totalité du signal ne provient que d'une épaisseur égale à $3\lambda \sin \theta$, on peut établir un système d'équations triangulaire d'inconnues $N_A(1), \dots, N_A(n)$.

L'épaisseur x_0 des tranches est définie par le choix de l'angle minimum θ_1 et par la valeur de λ (on prend la plus grande des deux valeurs $\lambda_A^{E_A}$ et $\lambda_B^{E_A}$). Les angles suivants sont définis de telle façon que leur sinus soit un multiple de $\sin \theta_1$.

On peut faire un traitement exactement identique pour B avec un système d'équations triangulaire d'inconnues $N_B(1), \dots, N_B(n)$.

Le système (pour A) s'écrit :

$$\text{Système I} \left\{ \begin{array}{l} I_A(\theta_1) = f_1(N_A(1)) \\ I_A(\theta_2) = f_2(N_A(1), N_A(2)) \\ \vdots \\ I_A(\theta_k) = f_k(N_A(1), N_A(2), \dots, N_A(k)) \\ \vdots \\ I_A(\theta_n) = f_n(N_A(1), N_A(2), \dots, N_A(n)) \end{array} \right.$$

où $f_k(N_A(1), N_A(2), \dots, N_A(k)) =$

$$k_A \lambda^{E_A} N_A(1) \left[1 - \exp\left(-\frac{x_0}{\lambda^{E_A(1)} \sin\theta_k}\right) \right] +$$

$$k_A \lambda^{E_A} N_A(2) \left[1 - \exp\left(-\frac{x_0}{\lambda^{E_A(2)} \sin\theta_k}\right) \right] \exp\left(-\frac{x_0}{\lambda^{E_A(1)} \sin\theta_k}\right) +$$

$$k_A \lambda^{E_A} N_A(k) \left[1 - \exp\left(-\frac{x_0}{\lambda^{E_A(k)} \sin\theta_k}\right) \right] \exp\left(-\frac{x_0}{\lambda^{E_A(k-1)} \sin\theta_k}\right) \dots \exp\left(-\frac{x_0}{\lambda^{E_A(1)} \sin\theta_k}\right)$$

De la même façon que dans le chapitre II, les termes en

$$\left[1 - \exp\left(-\frac{x_0}{\lambda^{E_A(i)} \sin\theta_k}\right) \right]$$

représentent l'autoabsorption des électrons dans la $i^{\text{ième}}$ tranche.

Les termes en $\exp\left(-\frac{x_0}{\lambda^{E_A(j)} \sin\theta_k}\right)$ représentent l'absorption dans la

$j^{\text{ième}}$ tranche d'un signal provenant d'une tranche située au-dessous.

$$\text{Le produit } \exp\left(-\frac{x_0}{\lambda^{E_A(j)} \sin\theta_k}\right) \exp\left(-\frac{x_0}{\lambda^{E_A(j-1)} \sin\theta_k}\right) \dots \exp\left(-\frac{x_0}{\lambda^{E_A(1)} \sin\theta_k}\right)$$

correspond à l'atténuation du faisceau d'électrons créés dans la $(j+1)^{\text{ième}}$ tranche quand il traverse les j tranches supérieures dans la direction θ_k .

On peut remarquer qu'un système d'équations simple comme le système I ne peut pas être écrit pour les rapports d'intensité $I_A(\theta_i)/I_B(\theta_i)$ en fonction d'inconnues qui seraient NA/NB .

- Résolution numérique

Pour tester la méthode de résolution, on effectue des simulations sur ordinateur en adoptant la démarche suivante, bien illustrée par la figure 34 : on part d'un profil "vrai" arbitraire pour lequel on calcule les intensités $I(\theta_i)$ en tenant compte de la contribution des n tranches quel que soit θ_i . Le système triangulaire I est ensuite résolu par substitution, et conduit à un profil P_0 approché, différent du profil "vrai".

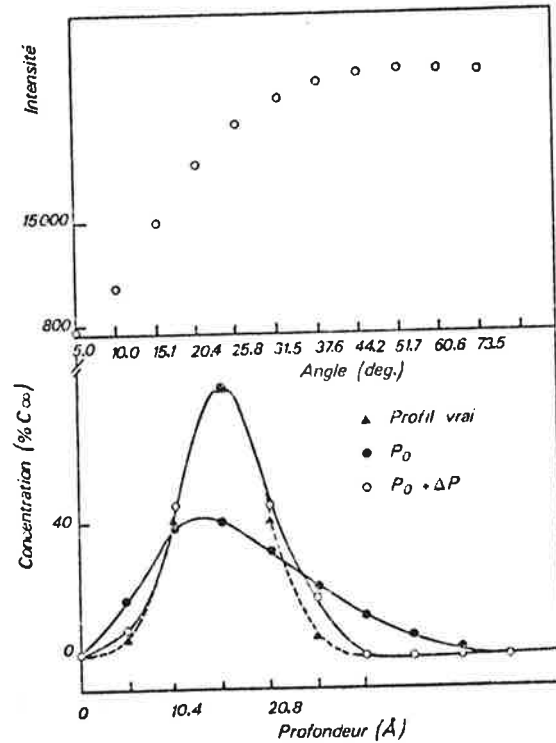


Figure 34 - Illustration de l'établissement d'un profil en deux étapes P_0 et $P_0 + \Delta P$

L'approximation ayant permis de poser le système triangulaire (la totalité du signal provient de la profondeur $3\lambda \sin\theta$) n'est donc pas bonne. On est alors conduit à exprimer les intensités à chaque angle en fonction des concentrations dans toutes les tranches. Cela revient à établir un système de n équations à n inconnues :

$$\text{Système II} \left\{ \begin{array}{l} I_A(\theta_1) = g_1(N_A(1), N_A(2), \dots, N_A(n)) \\ I_A(\theta_2) = g_2(N_A(1), N_A(2), \dots, N_A(n)) \\ \vdots \\ I_A(\theta_k) = g_k(N_A(1), N_A(2), \dots, N_A(n)) \\ \vdots \\ I_A(\theta_n) = g_n(N_A(1), N_A(2), \dots, N_A(n)) \end{array} \right.$$

$$\begin{aligned}
& \text{où } g_k(N_A(1), N_A(2), \dots, N_A(n)) = \\
& k_A \lambda^{E_A(1)} N_A(1) \left[1 - \exp\left(-\frac{x_0}{\lambda^{E_A(1)} \sin \theta_k}\right) \right] + \\
& k_A \lambda^{E_A(2)} N_A(2) \left[1 - \exp\left(-\frac{x_0}{\lambda^{E_A(2)} \sin \theta_k}\right) \right] \exp\left(-\frac{x_0}{\lambda^{E_A(1)} \sin \theta_k}\right) + \\
& \dots + \\
& k_A \lambda^{E_A(n)} N_A(n) \left[1 - \exp\left(-\frac{x_0}{\lambda^{E_A(n)} \sin \theta_k}\right) \right] \exp\left(-\frac{x_0}{\lambda^{E_A(n-1)} \sin \theta_k}\right) \dots \exp\left(-\frac{x_0}{\lambda^{E_A(1)} \sin \theta_k}\right)
\end{aligned}$$

Le système II permet de très bien décrire les premières tranches, mais moins bien les dernières pour lesquelles l'approximation sur la profondeur analysée subsiste aux grands angles.

Remarque : les équations entrant dans les systèmes I et II ne sont pas linéaires car les concentrations interviennent aussi au niveau des libre parcours moyens mais avec moins de poids. Ils peuvent donc être résolus comme des systèmes d'équations linéaires en faisant des itérations sur les libre parcours moyens jusqu'à auto-cohérence. Cela est possible en résolvant simultanément le système pour A et le système pour B.

Le système II peut s'écrire sous forme matricielle :

$$I = M \cdot P \quad \text{d'où } P = M^{-1} \cdot I \quad (\text{si } M \text{ est inversible}).$$

La résolution brutale du système d'équations par inversion de matrice n'est pas du tout adaptée au problème physique dans la mesure où de faibles fluctuations sur les intensités (simulation des erreurs expérimentales qui elles, peuvent être importantes) peuvent modifier complètement les résultats et conduire à des aberrations. Cela est dû à la propagation des erreurs dans le traitement mathématique. Pour remédier à ces problèmes on peut exprimer le profil vrai sous la forme : $P = P_0 + \Delta P$ où P_0 est le profil déterminé d'après le système I et de calculer ΔP en résolvant :

$$I - M \cdot P_0 = M \cdot \Delta P$$

de façon itérative. A chaque itération, les libre parcours moyens sont recalculés d'après la relation (18) en fonction du profil trouvé. La convergence du système est contrôlée par des procédés utilisés dans les méthodes de moindres carrés [67] qui font intervenir un facteur d'atténuation (agissant sur les coefficients diagonaux de la matrice à inverser ; permettant au système de ne pas diverger dans le cas où P_0 soit trop différent du profil vrai) et un facteur de pondération (agissant sur les ΔP et permettant de contrôler la vitesse de convergence).

Au bout de n itérations, quand il y a convergence, on a :

$$P_n = P_{n-1} + \Delta P_n \quad (\text{figure 34}).$$

Il peut arriver au cours des itérations de se trouver accidentellement dans le cas d'une matrice non inversible ; le processus est alors stoppé et la convergence non atteinte.

D'autres simulations ont été réalisées également, en particulier pour des profils du type "marche". Il a été nécessaire d'introduire des contraintes sur les valeurs trouvées à chaque itération pour traduire des réalités physiques telles que les bornes minimales et maximales des concentrations.

La résolution numérique dont la démarche vient d'être décrite s'est avérée si sensible (au cours des tests) à de faibles écarts des intensités utilisées par rapport aux intensités calculées qu'elle n'est pas apparue bien adaptée au problème physique à traiter. Son application aux résultats expérimentaux l'a confirmé. C'est la raison pour laquelle nous avons essayé de rechercher une autre méthode numérique devant être moins sensible aux erreurs expérimentales (pas d'inversion de matrice), et qui permettrait de mieux tenir compte des réalités physiques par l'introduction de contraintes. La méthode d'optimisation du Simplexe paraissait avoir ces qualités.

Cette méthode fait partie des méthodes utilisées en recherche opérationnelle et utilise la programmation linéaire. Elle permet de trouver le maximum ou le minimum d'une fonction dépendant de n paramètres par une procédure pas à pas. Au premier tour du processus, il faut définir un jeu de paramètres qui sont ici les concentrations (qui peut être très différent de la solution recherchée), le pas de variation de chacun des paramètres et leur domaine de variation. La définition du domaine de variation traduit la réalité physique : il doit être compris pour chaque concentration, entre 0 et la concentration correspondant à 100% de l'élément dans le solide.

Pour la détermination des profils nous avons utilisé la méthode au moyen du programme standart "MNUIT" de la bibliothèque du CERN. La fonction dont on doit trouver le minimum est alors :

$$F = \sum_i \left(I_A(\theta_i)_{\text{exp.}} - I_A(\theta_i)_{\text{th.}} \right)^2$$

où $I_A(\theta_i)_{\text{exp.}}$ est l'intensité mesurée dans l'expérience pour l'angle θ_i et $I_A(\theta_i)_{\text{th.}}$ est l'intensité calculée au moyen de la $i^{\text{ème}}$ équation du système II.

Il peut arriver que la fonction à minimiser ait des minima apparents différents du vrai minimum, qui peuvent être atteints selon le jeu de paramètres fixé au départ (ceci est vrai aussi si on recherche un maximum). Avec le programme qui est utilisé on peut remédier à ce problème en faisant au premier tour une estimation par la méthode de Monte-Carlo du jeu de paramètres qui permettra d'atteindre le vrai minimum.

Nous avons effectué des tests par simulation qui ont montré la validité de cette méthode. Mais il est alors apparu un problème expérimental important. On a vu en effet qu'il n'était pas possible d'obtenir directement les intensités absolues $I_A(\theta_i)$ et $I_B(\theta_i)$ du fait de la dépendance avec l'angle de la "constante" d'appareillage $K(\theta)$ (cf. I. 4. 1. relation 11 bis). La figure 35 montre l'allure de la variation de l'intensité d'un pic du niveau

$2p_{3/2}$ du silicium provenant d'un échantillon homogène de silicium pur. Sur la figure 36 sont représentées les intensités absolues mesurées sur l'échantillon oxydé en surface.

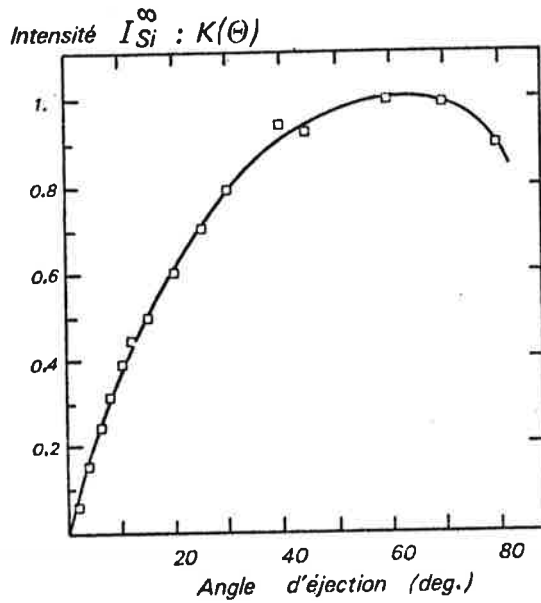


Figure 35 - Variation de l'intensité I_{Si}^{∞} ou $K(\theta)$ provenant d'un échantillon de silicium en fonction de l'angle d'éjection.

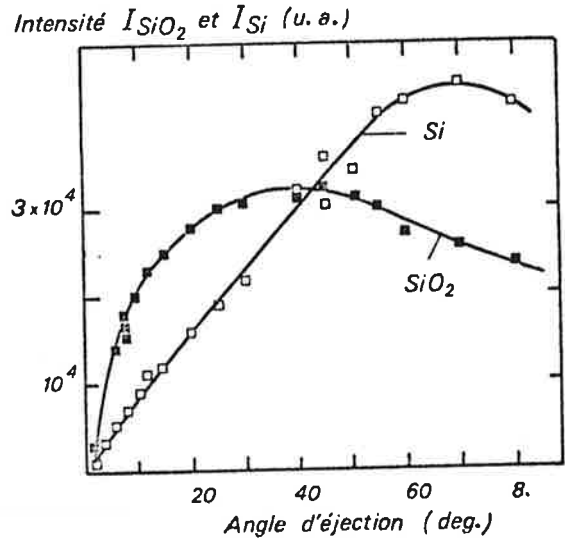


Figure 36 - Intensités absolues I_{SiO_2} (oxyde) et I_{Si} (substrat) en fonction de l'angle d'éjection.

On voit bien que le fait de corriger ces intensités par $K(\theta)$ risque d'introduire des erreurs supplémentaires importantes, surtout dans les intensités absolues aux faibles angles et donc de conduire à des profils entachés d'erreurs.

Or, la méthode du Simplexe permettant de minimiser n'importe quel type de fonction, il n'est plus nécessaire de passer par un système d'équations linéaires ; nous sommes ainsi en mesure d'utiliser les rapports d'intensités $\frac{I_A(\theta)}{I_B(\theta)}$ pour lesquels les constantes d'appareillage s'éliminent et de définir ainsi la méthode d'extraction du profil.

III. 3. 2. Méthode d'extraction du profil

- Principe

Il consiste donc à mesurer la variation des rapports d'intensités $\frac{I_A(\theta_i)}{I_B(\theta_i)}$

en fonction de l'angle d'analyse θ_i et ensuite à utiliser la méthode d'optimisation du Simplexe pour extraire le profil de concentrations.

L'utilisation des rapports d'intensités présente l'avantage d'écourter la réalisation expérimentale et surtout d'augmenter la précision de la mesure. Par contre, la nécessité d'un gros ordinateur pour le traitement numérique peut présenter un inconvénient.

La fonction F à minimiser pour obtenir le profil est :

$$F = \sum_i \left[\left(\frac{I_A(\theta_i)}{I_B(\theta_i)} \right)_{\text{exp.}} - \left(\frac{I_A(\theta_i)}{I_B(\theta_i)} \right)_{\text{calc.}} \right]^2 \quad \text{où}$$

$\left(\frac{I_A(\theta_i)}{I_B(\theta_i)} \right)_{\text{calc.}}$ est calculé en faisant le rapport de $I_A(\theta_i)$ et $I_B(\theta_i)$ calculés au moyen de la $i^{\text{ème}}$ équation du système II.

Le problème qui se pose alors est que le nombre de paramètres se trouve apparemment doublé du fait de l'introduction des $I_B(\theta_i)$, tandis que le nombre de valeurs expérimentales est le même qu'avec les intensités absolues. Ce problème qui apparaissait aussi dans la résolution des systèmes I et II n'a pas été soulevé alors car son importance était moindre puisqu'il intervenait uniquement au niveau des libre parcours moyens.

Pour revenir au même nombre de paramètres, il faudrait pouvoir connaître la relation existant entre les concentrations de A et de B dans un solide non homogène AB. Nous avons effectué une approximation qui nous paraissait réaliste en exprimant la conservation du volume dans chaque tranche. La relation s'écrit alors :

$$\frac{M_B}{d_B} N_B + \frac{M_A}{d_A} N_A = 1 \quad (20)$$

- avec :
- N_A, N_B : nombre de moles de A, B par unité de volume (A, B pouvant représenter des atomes ou des molécules)
 - d_A, d_B : masses volumiques de A, B, considérées comme indépendantes.
 - M_A, M_B : masse atomique de A, B.

Cette relation doit être déterminée pour chacun des systèmes AB étudiés.

- Résolution

Remarque préliminaire : nous avons effectué une série de tests en simulations pour étudier les conditions d'obtention du profil par la minimisation de F. A partir d'un profil "test" initial, on calcule les rapports d'intensités pour chaque angle d'après la formulation du système d'équations II. Puis on se donne un jeu de concentrations arbitraires pour initialiser la minimisation. L'épaisseur des tranches x_0 est définie par l'angle minimum

d'analyse (6° en général) et par la valeur du libre parcours moyen maximum, de la même façon que dans les travaux préliminaires, bien que maintenant x_0 puisse être choisi arbitrairement quelconque. L'intérêt de conserver cette définition de x_0 est que, quel que soit le système étudié, le nombre de tranches servant à calculer les intensités représente la même profondeur analysée. Ainsi, 9 tranches (soit 9 paramètres) suffisent pour couvrir l'étendue du profil de concentrations. Il faut préciser que l'on a avantage à ce que le nombre de paramètres intervenant dans la minimisation soit le plus petit possible. Avec le programme que nous utilisons, il doit rester inférieur à 15.

Nous avons commencé par tester la méthode en simulation sur un profil test représenté à la figure 37 a. La minimisation brutale de la fonction conduit en premier lieu à un profil aberrant (figure 37 b).

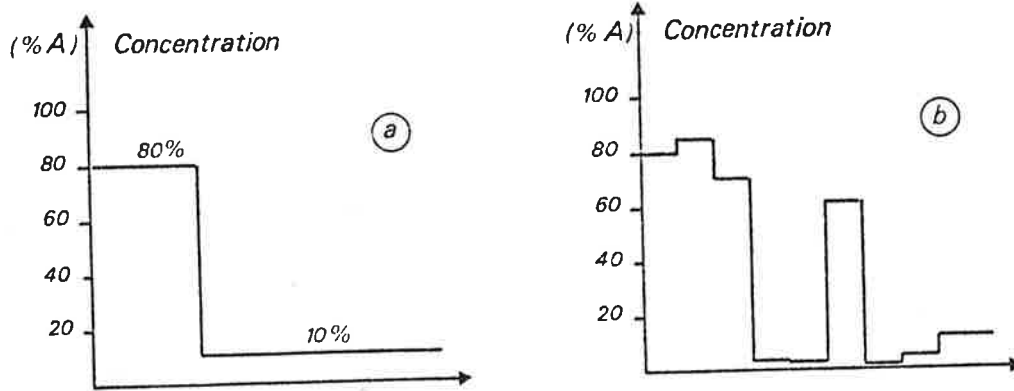


Figure 37 - Profil test initial (a) et profil obtenu par minimisation (b).

Pourtant, les courbes de variation des rapports d'intensités en fonction de l'angle sont identiques (figure 38). L'écart entre les valeurs "test" et les valeurs calculées est infime devant l'erreur expérimentale à laquelle on peut s'attendre (0.001% devant quelques %).

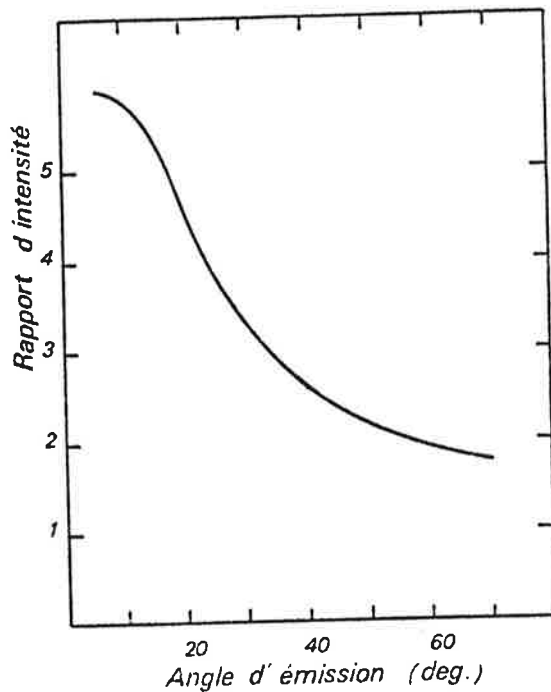


Figure 38 - Variation des rapports d'intensité en fonction de l'angle d'émission, calculés pour le profil test de la figure 39 a.

Le minimum trouvé correspond à une solution non acceptable, qui ne se trouve pas éliminée par la méthode Monte-Carlo. Pour trouver la bonne solution, c'est à dire le profil vrai, il est nécessaire d'imposer une contrainte de monotonie sous la forme suivante : chaque fois que la monotonie est rompue au cours du processus de minimisation, on agit artificiellement sur la fonction en augmentant sa valeur d'un facteur 100 par exemple. Ce procédé permet de forcer la fonction à converger de façon à donner un profil monotone. Pour retrouver parfaitement la marche, il faut diminuer le plus possible le critère de convergence du Simplexe (défini comme l'écart entre les valeurs de la fonction entre deux tours). En effet, pour des erreurs faibles sur les rapports d'intensités ($\leq 1\%$), les erreurs sur les concentrations sont grandes et pour diminuer ces erreurs il faut diminuer les erreurs sur les rapports d'intensités, donc pousser la convergence au maximum (figure 39).

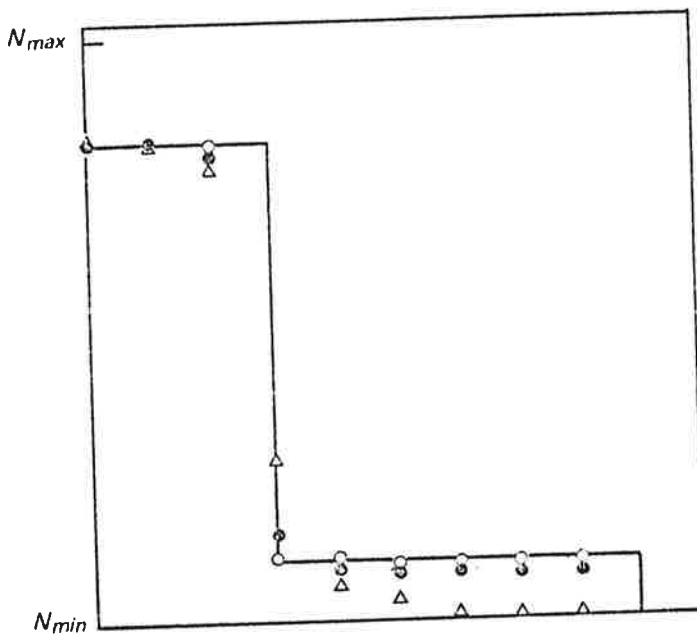


Figure 39 - Etablissement de l'obtention du profil test original par diminution du critère de convergence

- Profil test
- Δ Profil trouvé pour 10^{-4}
- Profil trouvé pour 10^{-6}
- o Profil trouvé pour 10^{-8}

C'est également valable pour un profil plus lent, et pour d'autres types de profils "marche" (80% sur 30%, 20% et 0%) quelle que soit la profondeur de la marche (figure 40).

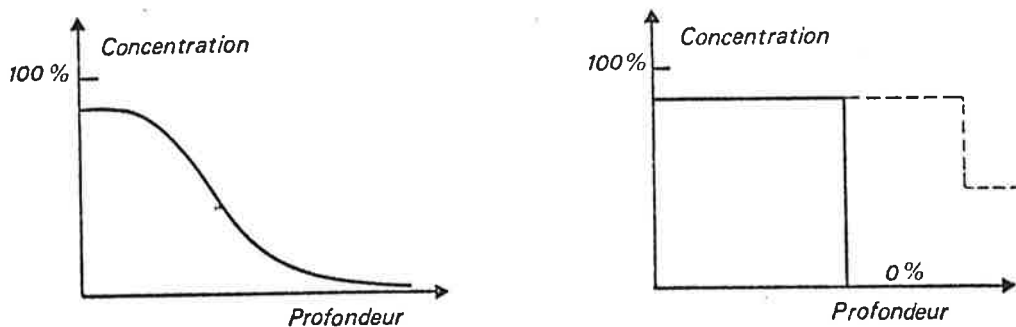


Figure 40 - Différents types de profils testés en simulation.

On a remarqué aussi que dans le cas particulier où le profil testé est du type A+B/B pur le profil est retrouvé même si on n'introduit pas la contrainte de monotonie (quelle que soit la profondeur de la marche).

Sinon, de façon générale, les deux ou trois premières tranches sont assez bien retrouvées sans la contrainte de monotonie, les points aberrants se situant toujours dans la queue du profil. Nous avons cherché d'autres moyens que la contrainte de monotonie pour retrouver le profil test :

* en pondérant la fonction par i , i étant l'étiquette de l'angle d'émission θ_i (avec $\theta_i < \theta_{i+1}$); cela revient à améliorer les trois premières tranches et un peu la quatrième, mais ne suffit pas à enlever les points aberrants. On explique cet effet par la différence de poids qu'ont les paramètres dans la fonction. La figure 41 représente le poids de chaque tranche dans l'intensité calculé pour trois angles d'émission différents (le calcul de l'intensité étant restreint aux 9 tranches).

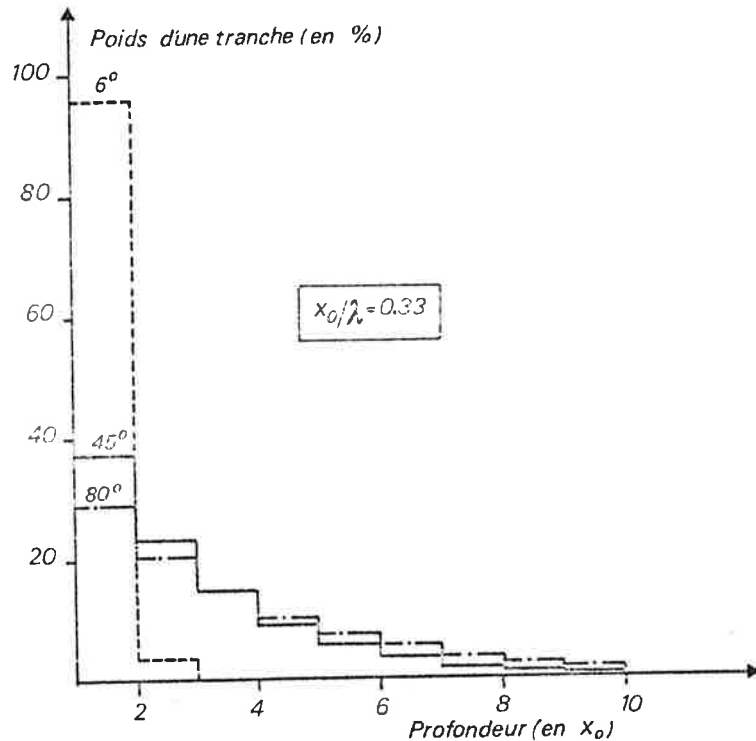


Figure 41 - Poids de chaque tranche (1, 2, ..., 9) dans l'intensité calculé pour trois angles différents d'analyse : 6°(-.-), 45°(—) et 80°(-.-), avec $x_0/\lambda = 0.33$.

On voit que le poids est d'autant plus faible que la profondeur est grande et l'angle est petit. On verra par la suite qu'il est nécessaire d'augmenter le nombre de tranches pour reproduire la réalité physique, ce qui revient à augmenter le poids de la 9^{ème} tranche (les tranches suivantes n'intervenant pas comme paramètres). On a alors obtenu de façon générale par minimisation sans contrainte de monotonie une bonne valeur pour ce dernier paramètre. A titre d'exemple, ce dernier peut voir son poids passer de 1,8% à 5,1% si on passe d'un calcul sur 9 tranches à un calcul sur 15 tranches.

* en augmentant le nombre de rapports servant à calculer la fonction pour apporter un supplément d'information ; au départ on utilisait 9 rapports pour 9 inconnues. Un essai avec 25 rapports (pour le même nombre d'inconnues) a également conduit encore à un profil aberrant.

* en rajoutant à la fonction les rapports d'intensités mesurés avec une source d'excitation d'énergie différente, ce qui revient à minimiser sur deux courbes différentes au lieu d'une seule ; mais là encore le profil obtenu est aberrant.

Ces tests nous conduisent à la conclusion que les limites de la méthode (sans contrainte de monotonie) sont inhérentes à l'expression mathématique de l'intensité d'un pic en fonction de la profondeur.

Remarque : Dans le but de mieux reproduire la réalité physique, nous avons simulé une distribution angulaire sur un échantillon homogène, en calculant les intensités sur différents nombres de tranches. Théoriquement, la fonction d'atténuation étant exponentielle, il faudrait un nombre de tranches infini. Pratiquement, avec 15 tranches les rapports sont constants à 0,3% près, ce qui convient puisque la précision expérimentale sur les rapports n'est pas meilleure (de l'ordre de quelques %) et que le temps de calcul n'est pas trop augmenté. On conserve donc les 9 premières concentrations comme paramètres, les concentrations dans les tranches suivantes étant égales à celle de la 9^{ième} tranche. D'autre part, on a constaté que la méthode était peu sensible aux erreurs expérimentales.

III. 4. Mise en oeuvre de la méthode

Dans la mise en oeuvre de la méthode, on va se heurter à deux types de difficultés : des problèmes fondamentaux liés au modèle utilisé et des problèmes expérimentaux liés à la réalisation pratique des expériences de distributions angulaires.

III. 4. 1. Problèmes fondamentaux

* Au niveau de l'estimation des paramètres, l'incertitude sur les valeurs des libres parcours moyens utilisés définit en première approximation la précision sur la profondeur du profil trouvé, et n'influe pas directement sur l'allure du profil.

D'autre part, dans les cas où on utilise les valeurs des sections efficaces différentielles, on a vu au I. 4. qu'il existe une incertitude non négligeable sur les valeurs théoriques de Scofield. Les résultats seront donc entachés d'erreurs absolues sur les valeurs numériques des concentrations trouvées, mais la forme du profil trouvé est cependant représentative de la réalité physique.

* Les effets de réfraction et de réflexion à la surface des photoélectrons sont négligés dans le formalisme décrivant l'intensité des pics. D'après des estimations de Fadley [12], ces effets sont totalement insignifiants pour des angles d'émission supérieurs à 10°. Nous avons choisi de prendre comme angle d'émission minimum de mesure $\theta = 6^\circ$, ce qui permet d'avoir une gamme plus étendue aux faibles angles favorisant la surface et de supposer encore négligeables les effets de réfraction.

* Dans la mesure où on utilise un modèle basé sur le découpage en tranches planes de l'échantillon, le résultat sera d'autant plus réaliste que la surface sera moins rugueuse ; néanmoins il devra toujours être considéré comme une moyenne, puisque la rugosité de

surface introduit une dispersion autour de l'angle d'analyse. Les travaux de Fadley [12, 59, 60] ont montré notamment toute l'importance de la rugosité sur les variations d'intensités de pics avec l'angle d'émission. La méthode semble donc a priori mieux adaptée à l'étude de couches minces évaporées sur des substrats polis ou à des échantillons pouvant être polis qu'à des systèmes quelconques dont on ne connaît rien de la topographie de surface.

III. 4. 2. Problèmes expérimentaux

* L'analyseur d'électrons utilisé lors des expériences réalisées sur le VG Mark II est du type hémisphérique et ne comporte d'aberrations que dans le plan de la figure ci-contre (figure 42). Les angles maxima d'incidence que peuvent avoir les électrons émis pour être transmis par l'analyseur sont de l'ordre de $\delta = 5^\circ$ et 7° d'après la référence [68], pour les dimensions $a = 9\text{cm}$ et $b = 11\text{cm}$, ce qui implique que pour un angle d'émission θ , en fait sont également transmis des électrons émis dans les directions $\theta \pm \delta$. Cette aberration n'est cependant pas prise en compte dans les équations des systèmes I et II.

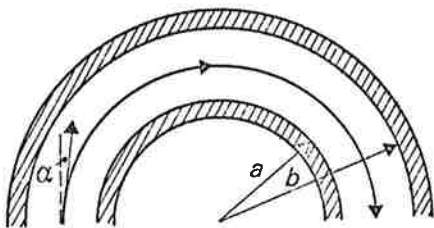


Figure 42 - Analyseur sphérique

* Un problème important consiste dans la mesure de l'angle réel θ et sa reproductibilité. L'angle réel θ des trajectoires électroniques n'est pas en général égal à l'angle géométrique existant entre le plan de l'échantillon et les fentes du spectromètre ; pour estimer θ , on cherche l'angle $\theta_0 = 0^\circ$ pour lequel il n'y a plus aucun comptage dans le spectromètre. Le repérage des angles est fait à l'aide d'une graduation située à l'autre extrémité de la canne porte-échantillon. La reproductibilité se fait alors au degré près.

* Dans certains cas où l'échantillon a une épaisseur considérable, il est alors impossible de déterminer la position de comptage nul (θ_0) car les bords de l'échantillon sont irradiés par le faisceau de rayons X. Pour éliminer ces effets de bords, on a dû dans certains cas réaliser un cache en métal, mais en prenant soin que le spectre ESCA n'interfère pas avec les niveaux de coeur étudiés de l'échantillon.

* Il est en général nécessaire de déplacer au moins une fois l'échantillon de sa position dans la chambre d'analyse à la chambre de préparation (évaporation ou oxydation par exemple). Il faut alors s'assurer que la position de l'échantillon une fois revenu dans la chambre d'analyse est parfaitement reproductible, sinon les résultats peuvent être entachés d'erreurs non négligeables.

III. 5. Les résultats expérimentaux

Les expériences ont été réalisées sur trois types de systèmes différents. Pour tester la méthode, il était d'abord convenable de choisir des profils simples, dans des échantillons dont la rugosité devait être la plus faible possible. Nous avons alors opté pour la fabrication in situ de couches minces déposées sur un substrat poli au préalable par voie

électrochimique. Les couches étudiées ont été préparées par un dépôt d'argent sur un substrat de palladium (Ag/Pd) et un dépôt d'argent sur un substrat d'alumine (Ag/Al₂O₃). On s'attend à une plus grande interdiffusion dans le système Ag/Al₂O₃.

Le second type de profil étudié correspond à un travail de recherche poursuivi dans le laboratoire, qui est l'étude de l'interface SiO₂-Si. La connaissance de la structure chimique de cette interface, donc de l'épaisseur de la zone de transition, doit permettre d'expliquer sa structure électronique et ainsi d'améliorer par la suite le fonctionnement des dispositifs MOS. La définition de l'interface SiO₂-Si (nature, largeur) a été étudiée jusqu'ici en ESCA d'après les niveaux de coeur [1] et l'interprétation des déplacements chimiques. Il était intéressant de la caractériser par un autre moyen.

Finalement, étant donné l'intérêt croissant de la connaissance des profils de ségrégations à la surface d'alliages notamment dans le domaine de la catalyse, nous avons étudié l'alliage CuNi sous forme massique d'une part, et sous forme de couche mince d'autre part en le portant à la température de $\sim 600^\circ\text{C}$ à laquelle la surface s'enrichit en cuivre.

III.5.1. Profils tests du type marche Ag/Pd et Ag/Al₂O₃

* Préparation des échantillons

Les échantillons ont été préparés in situ dans un vide $\sim 10^{-10}$ torr. Sur un substrat métallique poli électrochimiquement au préalable, on a évaporé du palladium, en quantité suffisante pour que l'épaisseur soit infinie pour la sonde ESCA. Après détermination de I_{Pd}^∞ , on évapore une couche d'argent, dont l'épaisseur doit être suffisamment faible pour que sur le spectre ESCA les pics du palladium soient encore importants au moins aux grands angles d'émission. Nous avons évaporé une couche d'environ 20 Å d'épaisseur. Pour le système Ag/Al₂O₃, la couche d'alumine a été préparée à l'extérieur par évaporation au canon à électrons sur un substrat poli également ; puis la couche d'argent est déposée comme précédemment. Dans les deux cas, après la manipulation de distributions angulaires, on dépose de nouveau de l'argent par évaporation sur l'échantillon, mais cette fois-ci en quantité suffisante pour que la couche ait une épaisseur infinie pour la sonde ESCA, ceci pour mesurer I_{Ag}^∞ . Les mesures I_{Pd}^∞ et I_{Ag}^∞ permettent de faire l'étalonnage et de ne pas avoir à utiliser les sections efficaces de Scofield.

* Paramètres utilisés

Les paramètres utilisés pour l'extraction du profil sont rassemblés dans le tableau 2. Les mesures ont été effectuées sur les niveaux 3d de l'argent, 3d du palladium et 2p de l'aluminium, d'énergies cinétiques voisines.

	Niveau de coeur	Etalons	λ (Å)	Relation NA, NB (nombre de moles/cm ³)
Ag/Pd	Ag 3d 5/2+3d 3/2 $E_C = 1116$ eV	$I_{Ag}^\infty = k_{Ag} \cdot N_{Ag} \cdot \lambda_{Ag}^{1116 \text{ eV}}$	$\lambda_{Ag}^{1116 \text{ eV}} = 14.2$ $\lambda_{Ag}^{1149 \text{ eV}} = 14.5$	$N_{Pd} = 1.159 (0.0973 - N_{Ag})$
	Pd 3d 5/2+3d 3/2 $E_C = 1149$ eV	$I_{Pd}^\infty = k_{Pd} \cdot N_{Pd} \cdot \lambda_{Pd}^{1149 \text{ eV}}$	$\lambda_{Pd}^{1116 \text{ eV}} = 13.3$ $\lambda_{Pd}^{1149 \text{ eV}} = 13.6$	
Ag/Al ₂ O ₃	Ag 3d 5/2+3d 3/2 $E_C = 1116$ eV	$I_{Ag}^\infty = k_{Ag} \cdot N_{Ag} \cdot \lambda_{Ag}^{1116 \text{ eV}}$	$\lambda_{Ag}^{1116 \text{ eV}} = 14.2$ $\lambda_{Ag}^{1411 \text{ eV}} = 16.9$	$N_{Al_2O_3} = 0.373(0.0973 - N_{Ag})$
	Al ₂ O ₃ 2p (3/2, 1/2) $E_C = 1411$ eV	$I_{Al_2O_3}^\infty = k_{Al_2O_3} \cdot N_{Al_2O_3} \cdot \lambda_{Al_2O_3}^{1411 \text{ eV}}$	$\lambda_{Al_2O_3}^{1116 \text{ eV}} = 15.7$ $\lambda_{Al_2O_3}^{1411 \text{ eV}} = 18.9$	

Tableau 2 - Paramètres utilisés pour les systèmes Ag/Pd et Ag/Al₂O₃

* Profils extraits

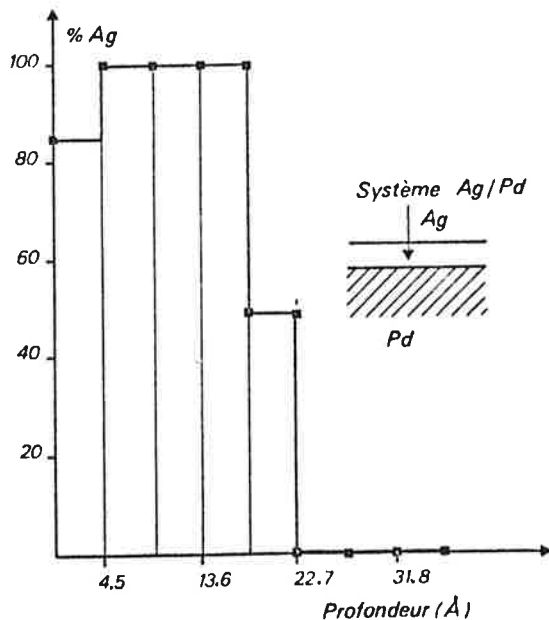


Figure 43 - Profil extrait pour le système Ag/Pd.

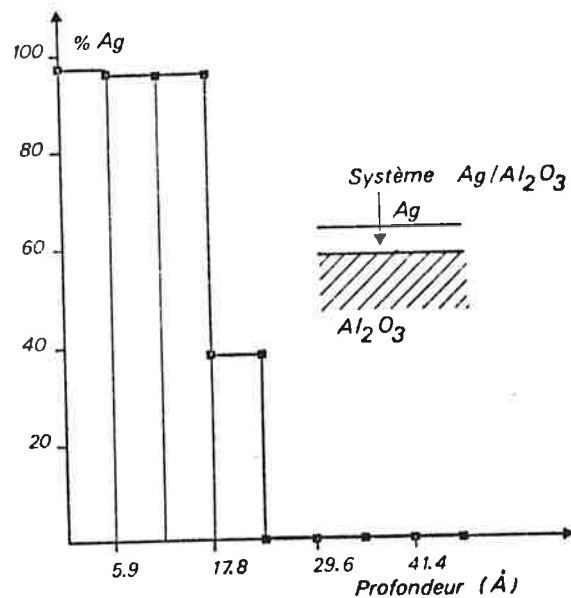
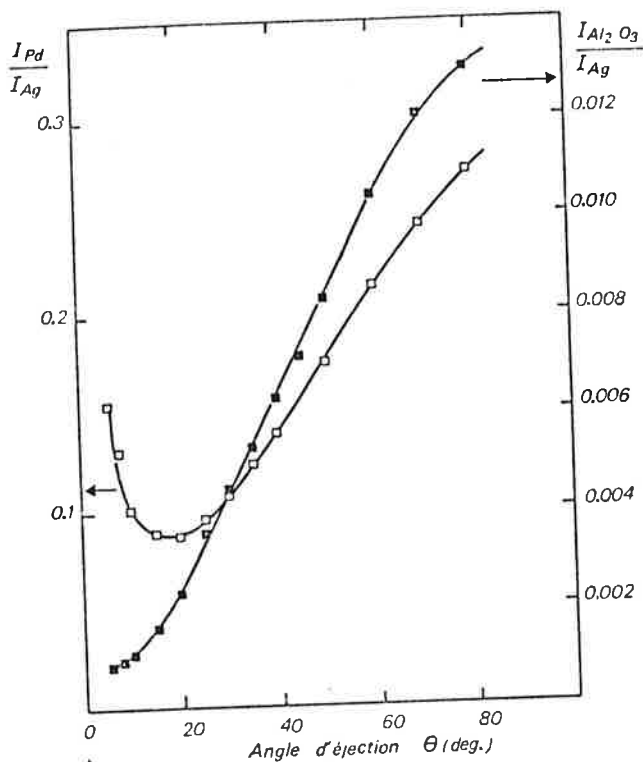


Figure 44 - Profil extrait pour le système Ag/Al₂O₃.

Les profils extraits au moyen des rapports d'intensité $I_{\text{substrat}}/I_{\text{dépôt}}$ sont représentés ci-dessus aux figures 43 et 44 et de façon générale correspondent aux profils attendus.

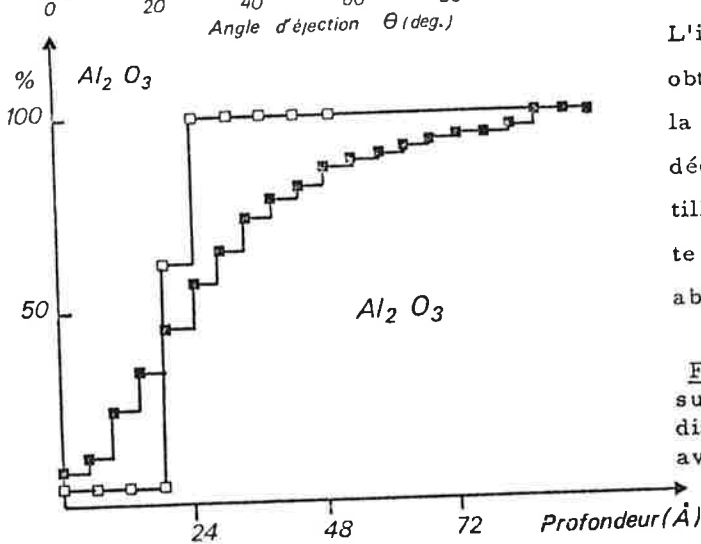
Quoique l'épaisseur de la couche déposée soit à peu près la même pour les deux systèmes, et que la zone de transition soit semblable également, on peut cependant observer la différence de concentration en Ag trouvée dans la première tranche, prévisible



d'ailleurs d'après les courbes $I_{\text{substrat}}/I_{\text{dépôt}}$ tracées à la figure 45.

Le déficit en Ag mis en évidence par le profil de concentrations est attribué à une diffusion à la surface d'atomes du substrat. Les profils ont cependant une allure réaliste. Nous nous attendions à une plus forte inter-diffusion dans le cas de Ag/Pd.

Figure 45 - Rapports d'intensités expérimentaux $I_{\text{Pd}}/I_{\text{Ag}}$ et $I_{\text{Al}_2\text{O}_3}/I_{\text{Ag}}$ en fonction de l'angle d'éjection.



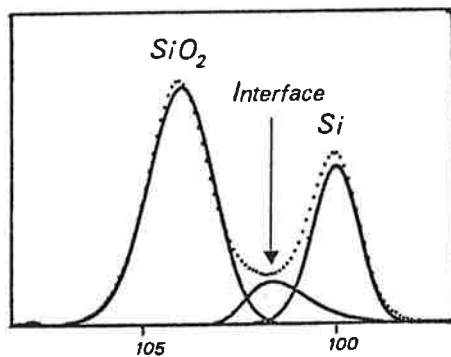
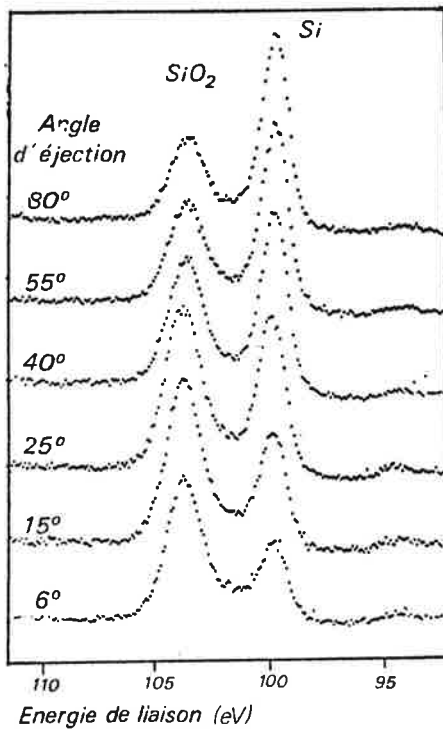
L'importance de la finesse des résultats obtenus par cette méthode est illustrée par la comparaison avec les profils obtenus par décapage aux ions argon sur les mêmes échantillons. La figure 46 montre de façon flagrante la perte de résolution avec la méthode par abrasion ionique.

Figure 46 - Comparaison des profils du substrat à l'interface Ag/ Al_2O_3 extraits par distribution angulaire (□□□) et par abrasion avec des ions Ar^+ (•••).

III. 5. 2. Application à l'interface SiO_2 -Si

Il s'agit de voir si la méthode de distributions angulaires permet de définir avec précision la zone de transition entre le silicium et son oxyde SiO_2 . Parmi les méthodes ayant servi à la détermination de l'épaisseur de l'interface, il existe la rétrodiffusion d'ions, l'Auger (par bombardement d'ions), l'XPS (par les déplacements chimiques) et la microscopie électronique. Les valeurs trouvées fluctuent entre $\sim 3 \text{ \AA}$ et $\sim 35 \text{ \AA}$ selon la méthode, sa résolution et si l'information est de nature macroscopique (l'épaisseur trouvée est alors moyennée sur toute la zone analysée et comprend l'amplitude des ondulations dues à une certaine rugosité à l'interface) ou microscopique (l'épaisseur trouvée est caractéristique de l'interface elle-même) [1]. Les travaux tendent en règle générale à prouver que l'interface est abrupte ($\sim 3 \text{ \AA}$). Avec la méthode des distributions angulaires, l'information recueillie est de nature macroscopique, il faut donc s'attendre à des épaisseurs supérieures à 3 \AA ; la rugosité à l'interface et à la surface (estimée plus importante que 3 \AA) étant supposée moyennée les résultats.

Quoique l'échantillon utilisé soit un monocristal (face 111), les effets de Kikuchi [12] ne sont pas très apparents. En fait ils doivent être moyennés par une amorphisation probable de la surface due aux traitements de nettoyage par bombardement ionique subis au préalable par l'échantillon, mais aussi par l'angle d'acceptance de l'analyseur (quelques degrés comme on l'a vu au III. 4. 2.).



Les profils du silicium et de l'oxyde seront extraits uniquement à partir des intensités des niveaux 2p. Ceci permet de supprimer les problèmes d'évaluation des paramètres de transmission et de section efficace. De façon rigoureuse, pour traiter le problème, il aurait fallu faire un formalisme pour un système ternaire ABC. Faute de cela on a fait l'approximation que l'interface pouvait se comporter soit comme le substrat, soit comme l'oxyde. La figure 49 représente les courbes expérimentales des rapports d'intensités $I_{Si} + I_{interface} / I_{SiO_2}$ et $I_{Si} / I_{SiO_2} + I_{interface}$ en fonction de l'angle d'analyse, et la figure 50 les profils de concentration extraits correspondants. Dans l'approximation du traitement à deux composantes, on pouvait s'attendre à avoir la marche la plus profonde pour les rapports $I_{Si} / I_{SiO_2} + I_{interface}$.

L'échantillon est rentré dans la chambre de préparation où il est oxydé dans les conditions suivantes : à chaud avec $2 \cdot 10^{-5}$ torr de pression en oxygène puis 2 minutes de recuit. Dans la chambre d'analyse on réalise la distribution angulaire, en enregistrant les pics de niveaux de coeur 2p du silicium (oxydé et non oxydé) pour lesquels on peut voir l'évolution des spectres avec l'angle d'éjection à la figure 47.

Figure 47 - Evolution des spectres ESCA de Si2p en fonction de l'angle d'éjection.

Les spectres des électrons 2p du Si sont résolus à l'aide d'un programme FORTRAN en 3 composantes dues aux trois environnements chimiques des atomes de silicium dans SiO_2 , dans la zone d'interface SiO_2 -Si, et dans le substrat Si pur, comme on peut le voir à la figure 48 [1].

Figure 48 - Résolution d'un spectre en trois composantes : oxyde, interface et substrat.

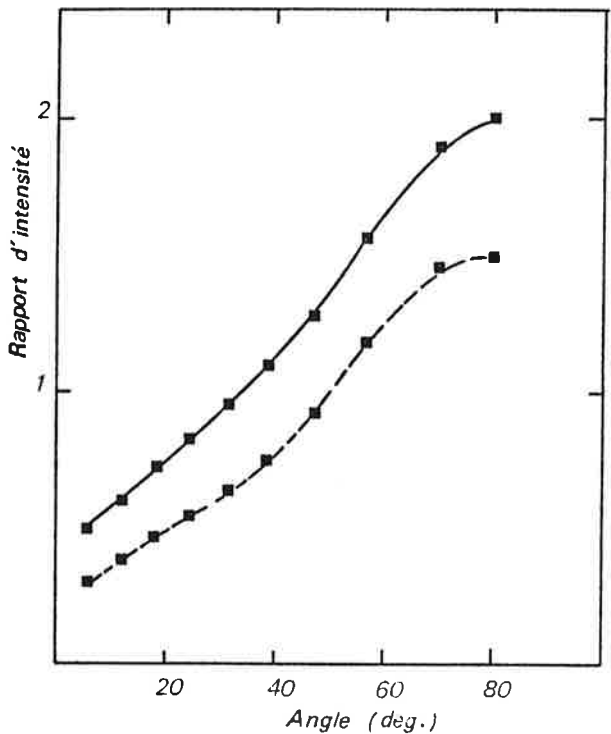


Figure 49 - Courbes des rapports d'intensité expérimentaux $I_{Si} + I_{interface} / I_{SiO_2}$ (—) et $I_{Si} / I_{interface} + I_{SiO_2}$ (---) en fonction de l'angle d'éjection.

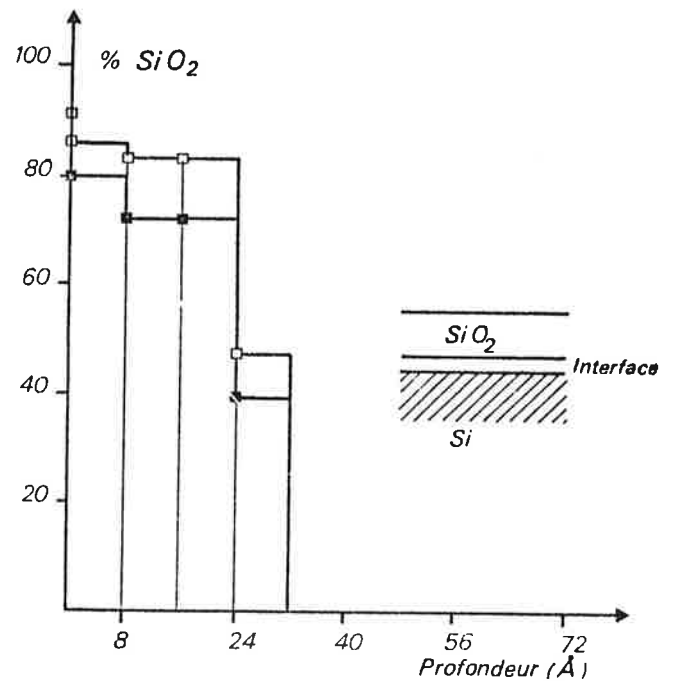


Figure 50 - Etablissement du profil de SiO_2 .

Or, nous observons dans les deux cas une forme identique pour la marche SiO_2 et d'autre part le pourcentage d'oxyde trouvé n'est pas de 100% puisqu'on note pour toutes les épaisseurs une contribution du silicium et de l'interface. Plutôt que de les attribuer à des effets de nucléation qui n'ont jamais été observés par d'autres techniques, nous interprétons ces phénomènes comme résultant des conséquences de la rugosité en surface dont l'importance est illustrée par la persistance du signal du silicium substrat aux angles rasants (figure 47). Bien évidemment, ainsi qu'on l'observe ces effets de rugosité ne masquent pas complètement l'information (profil) recherchée, mais ils doivent être évalués pour pouvoir déterminer un profil réaliste. Il est alors logique de penser que le désordre structural présent en surface sera réparti de façon aléatoire et que son poids sera pratiquement identique quel que soit l'angle de mesure. Cela signifie que dans le profil extrait la contribution du silicium et de l'interface doit être identique sur toute l'épaisseur de la marche de SiO_2 , et c'est ce que l'on observe (figure 50). Ceci nous permet d'affirmer que la forme du profil extrait pour SiO_2 est réaliste.

On peut améliorer la résolution des profils trouvés en diminuant l'épaisseur des tranches qui est ici de 8 Å. Pour ne pas augmenter le nombre de paramètres intervenant dans la minimisation, nous avons fixé les concentrations dans les premières tranches et dans les dernières tranches.

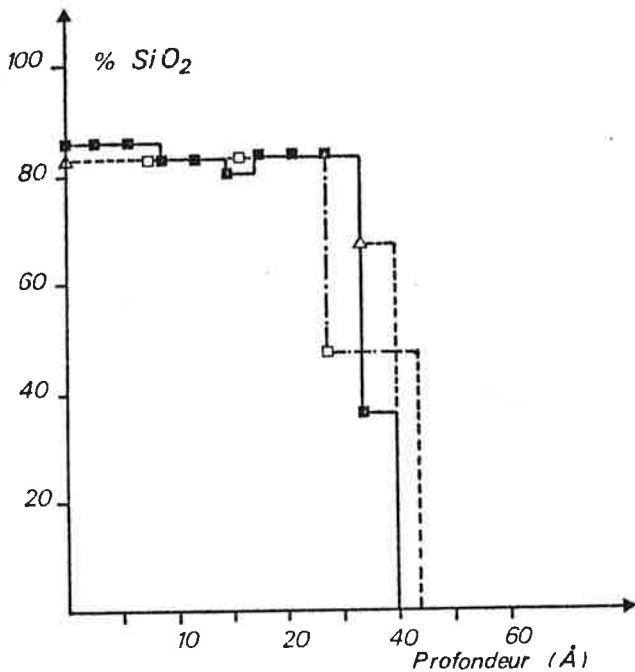


Figure 51 - Profils obtenus à partir des rapports d'intensités $I_{Si}/I_{interface} + I_{SiO_2}$ pour des tranches de 3 Å d'épaisseur.
1ère possibilité : ■ ■ ■ ■
2ème possibilité : △ △ △

La minimisation peut se faire alors au moyen de 9 paramètres définis par des tranches de 3 Å seulement. Les profils obtenus alors (avec les rapports $I_{substrat}/I_{oxyde} + I_{interface}$) sont tracés à la figure 51. La première possibilité (courbe en trait plein) a consisté à fixer les valeurs des concentrations à priori dans les cinq premières tranches, égales à celles obtenues précédemment avec des tranches de 8 Å (figure 50) et à optimiser sur les neuf tranches suivantes. La deuxième possibilité (courbe en pointillés) a consisté à prendre constantes les concentrations dans les 5 premières tranches, mais à introduire leur valeur dans le jeu des paramètres de l'optimisation. L'accord est excellent entre ces deux possibilités. L'épaisseur de l'interface trouvée est de l'ordre de 3 Å, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus par d'autres méthodes [1].

Néanmoins, il faudrait diminuer la rugosité et étudier le système avec un formalisme à trois phases.

III. 5. 3. Application à l'étude de la ségrégation à la surface de l'alliage CuNi

Avec le développement des techniques d'analyse de surfaces, de nombreux travaux ont déjà été réalisés dans le domaine des surfaces d'alliages, dans le but de déterminer la composition dans les premières couches atomiques. En effet, la composition à la surface est en général différente de la composition volumique et une bonne connaissance de ces phénomènes de ségrégation est primordiale pour l'utilisation des alliages en catalyse et en métallurgie, et pour la compréhension de leurs propriétés.

La plupart des expériences réalisées dans ce domaine utilisent la technique Auger. Comme on l'a vu au III. 1., seules des mises en évidence de différences de composition entre la surface et le volume sont montrées. A l'aide de deux électrons Auger d'énergie très différente, il est en effet possible de distinguer les premières couches atomiques des couches plus profondes en jouant sur la variation du libre parcours moyen des électrons avec leur énergie cinétique. Les résultats expérimentaux représentent en fait plutôt des moyennes de concentrations, et ne permettent pas de connaître le profil réel de la ségrégation, à moins d'émettre une hypothèse sur sa forme [54]. Mais il est en général supposé que seule la couche la plus externe a une composition différente de celle du volume [56, 69, 54]. Parmi les alliages les plus étudiés, on trouve CuNi, AgPd, AgAu, NiAu. D'autres méthodes que la spectroscopie Auger ont été utilisées également en vue d'étudier les ségrégations à la surface des alliages : mesures de fonctions d'extraction [70], spectroscopie ESCA [71, 72], ISS [73]. Les expériences sont réalisées sur des échantillons préparés en couches minces ou par fusion, ou sur des

monocristaux. Ils sont en général recuits à haute température (de 300° C à 600° C) pour atteindre un équilibre entre la surface et le volume et éliminer en même temps les effets du bombardement d'ions ayant servi à nettoyer les surfaces [56]. Il existe des modèles théoriques permettant de prévoir quel est l'élément qui va ségréger en surface dans un alliage binaire. Deux approches sont possibles : l'une basée sur des considérations thermodynamiques prédit l'enrichissement par l'élément qui a la plus faible chaleur de sublimation ; la deuxième approche concerne plutôt les alliages dont les deux constituants ont des rayons atomiques bien différents et prédit l'enrichissement par les atomes de plus gros volume. La confrontation de ces deux modèles avec les résultats expérimentaux n'étant pas toujours satisfaisante, une troisième possibilité envisagée par Burton et Machlin [74] consiste à utiliser les diagrammes de phase solide-liquide (pour des alliages dilués) en assimilant l'enrichissement à la surface à l'enrichissement dans la phase liquide pour une concentration donnée en soluté dans la phase solide. Mais, là encore, ce modèle a été contesté [75]. Il semble donc qu'il n'existe pas encore de modèle théorique généralisé à tous les alliages binaires. Cependant pour des alliages se comportant comme des "solutions régulières" [76] tels que CuNi, AgAu, AgPd, AuCu, AuNi, NiPd, le calcul selon l'approche thermodynamique de la composition dans la ou les premières couches atomiques (selon que le modèle de calcul fait intervenir la première couche atomique ou plusieurs premières couches auquel cas le traitement est plus complexe) donne des résultats généralement cohérents avec les expériences [76]. De façon plus précise, ce calcul repose sur la minimisation de l'énergie libre de surface (qui peut être exprimée en fonction de la composition atomique dans les différentes couches, des enthalpies de formation des liaisons et de paramètres liés au volume) par rapport aux concentrations. L'enrichissement de surface est alors décrit comme une succession de ruptures et de formations de liaisons par paires d'atomes, processus selon lequel se calcule l'énergie interne, les énergies des liaisons étant supposées indépendantes de la concentration. Une autre possibilité (plus récente et moins utilisée) consiste à exprimer l'énergie interne en fonction de la densité d'états électroniques moyenne qui peut être calculée dans chaque couche en fonction des concentrations [77, 78].

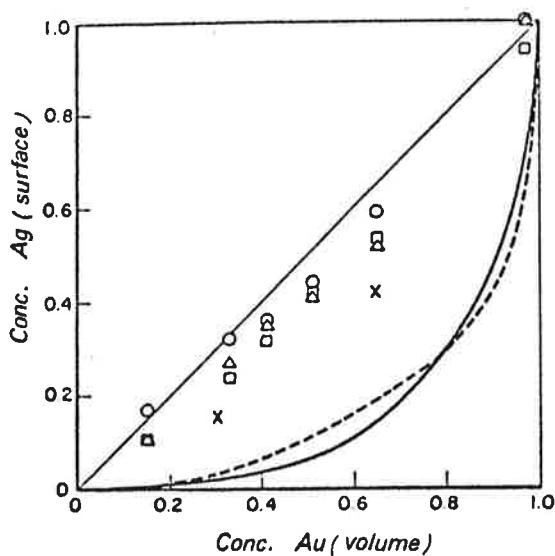


Figure 52 - Calcul de la ségrégation à la surface de l'alliage AgAu basé sur la théorie de la solution régulière et points expérimentaux, d'après la référence [82].

La figure 52 montre un exemple de calcul de ségrégation de surface d'après la théorie de la solution régulière pour l'alliage AgAu. Seule la première couche atomique est supposée de composition différente du volume. La courbe en trait plein correspond à une répartition au hasard des atomes, la courbe en trait pointillé à une répartition selon un ordre à courte portée, théoriquement plus proche de la réalité physique. On peut remarquer, et c'est général à tous les alliages étudiés, que la ségrégation prédite par la théorie est plus forte que celle trouvée expérimentalement quand il y a accord entre la théorie et

et l'expérience. Lorsque la théorie de la solution régulière est étendue aux quatre premières couches atomiques [79], selon que le paramètre de solution régulière Ω défini par l'équation (21) :

$$H_{AB} = \Omega + \frac{1}{2} (H_{AA} + H_{BB}) \quad (21)$$

où H_{AB} , H_{AA} et H_{BB} sont respectivement les enthalpies des liaisons AB, AA et BB (pour un alliage AB), est positif ou négatif, la ségrégation est monotone, ou comporte des oscillations. De plus, l'importance de la ségrégation dépend de la valeur de Ω (ce résultat est obtenu également avec la théorie limitée à une seule couche [76]).

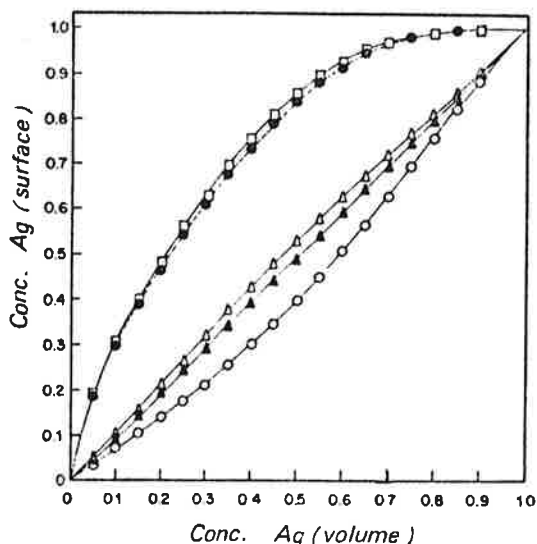


Figure 53 - Calcul de la ségrégation étendue aux quatre premières couches atomiques : 1ère (\square), 2ème (\circ), 3ème (Δ) et 4ème (\blacktriangle). Les points (\bullet) correspondent à un calcul ne faisant intervenir que la 1ère couche. D'après la référence [86].

pas compte de la variation de la forme des bandes, et supposent négligeables les effets de sections efficaces.

Une autre étude de profil de ségrégation dans l'alliage CuNi vient d'être publiée ; il s'agit d'une détermination de concentrations par émission de champ avec une résolution égale à une couche atomique [81]. Les auteurs trouvent un enrichissement dans la première couche atomique seulement, avec un léger appauvrissement dans les couches suivantes.

En conclusion, pour étudier la validité des modèles théoriques et devant les résultats expérimentaux souvent contradictoires, apparaît la nécessité de bien définir les profils de ségrégations.

Les modèles théoriques sont basés sur des composés monocristallins avec des orientations de surface bien définies. L'étude expérimentale qui suit porte sur deux alliages de CuNi polycristallins, par conséquent les diverses orientations possibles des grains à la surface et les ségrégations possibles aux joints de grains peuvent moyennner les effets de ségrégation spécifiques à une orientation donnée.

La figure 53 montre le résultat d'un tel calcul pour l'alliage AgAu.

Jusqu'à présent, il n'a pas été possible de mettre en évidence expérimentalement ce phénomène d'oscillations pour de tels alliages, si ce n'est dans une récente publication de l'équipe de Spicer [51] sur l'alliage CuNi (pourtant de paramètre $\Omega > 0$). En effet, en faisant varier la profondeur analysée par variation de l'énergie excitatrice à l'aide du rayonnement synchrotron, les auteurs ont mis en évidence (sur un monocristal) au moins une oscillation. Leur interprétation des spectres de photoémission (bandes 3d du Cu et du Ni) en vue d'une analyse quantitative reste néanmoins critiquable pour deux raisons possibles : d'une part dans la gamme d'énergie utilisée, les libres parcours moyens varient peu (30-240 eV) et d'autre part les auteurs ne tiennent

Les expériences de distributions angulaires que nous avons réalisées ont porté sur deux alliages d'origine différente : un échantillon massif 70-30 et un échantillon préparé en couche mince par évaporation à partir de deux sources (estimation de la composition : 60-40). Les courbes des rapports d'intensités en fonction de l'angle sont représentées aux figures 54 et 55. Dans les deux cas, les échantillons sont maintenus à haute température (590° C et 450° C).

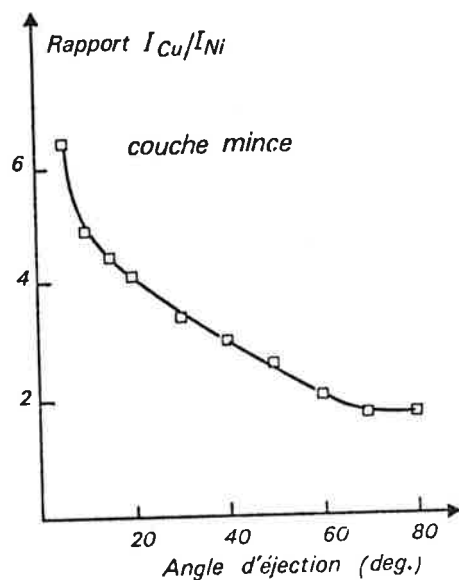


Figure 54 - Rapports d'intensités expérimentaux I_{Cu}/I_{Ni} en fonction de l'angle d'éjection pour l'alliage CuNi en couche mince à 450° C.

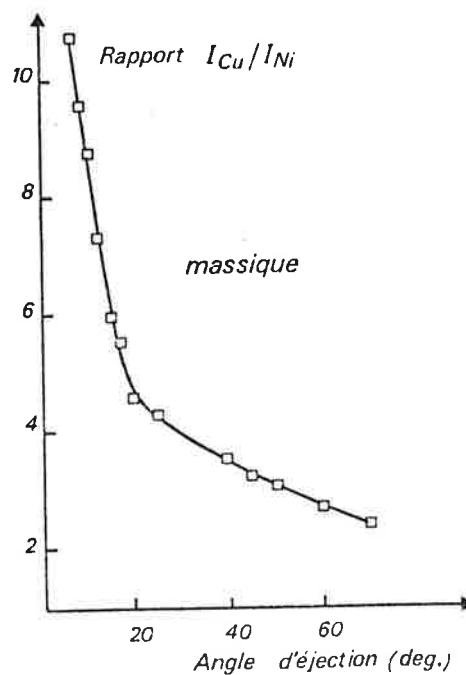


Figure 55 - Rapports d'intensités expérimentaux I_{Cu}/I_{Ni} en fonction de l'angle d'éjection pour l'alliage CuNi massif à 590° C.

Les pics utilisés sont les pics des électrons $2p_{3/2}$ du cuivre et du nickel pour lesquels les sections efficaces sont les plus intenses. Le nettoyage des surfaces est réalisé par un bombardement d'ions argon dont les effets d'enrichissement en nickel disparaissent en quelques minutes du fait de la température élevée [56, 82]; le traitement est répété jusqu'à ce que les pics des électrons 1s du carbone et de l'oxygène disparaissent complètement du spectre ESCA.

Le pic $2p_{3/2}$ du nickel présente un satellite dont on tient compte dans la détermination de l'intensité. L'échantillon de CuNi massif a été poli mécaniquement jusqu'à 0.25μ .

Nous avons vu au III.3.2. que les tests de simulation avaient montré que l'on pouvait appliquer la méthode aux profils monotones. Le cas des alliages pouvant présenter des profils avec oscillation doit donc être traité de façon différente. Pour cela, nous avons de nouveau étudié le problème en simulations. Deux profils tests ont été choisis (figures 56 et 57) : l'un correspond à une ségrégation de Cu monotone et l'autre présente une oscillation, de l'ordre de grandeur des profils obtenus par le modèle thermodynamique. Le but recherché est de voir s'il est possible de mettre en évidence s'il y a oscillation ou non à partir d'une courbe de rapports expérimentaux donnée. En effet, les courbes des rapports en fonction de l'angle sont

monotones pour des profils présentant des oscillations aussi fines et ne se distinguent pas par leur allure de celles de profils monotones.

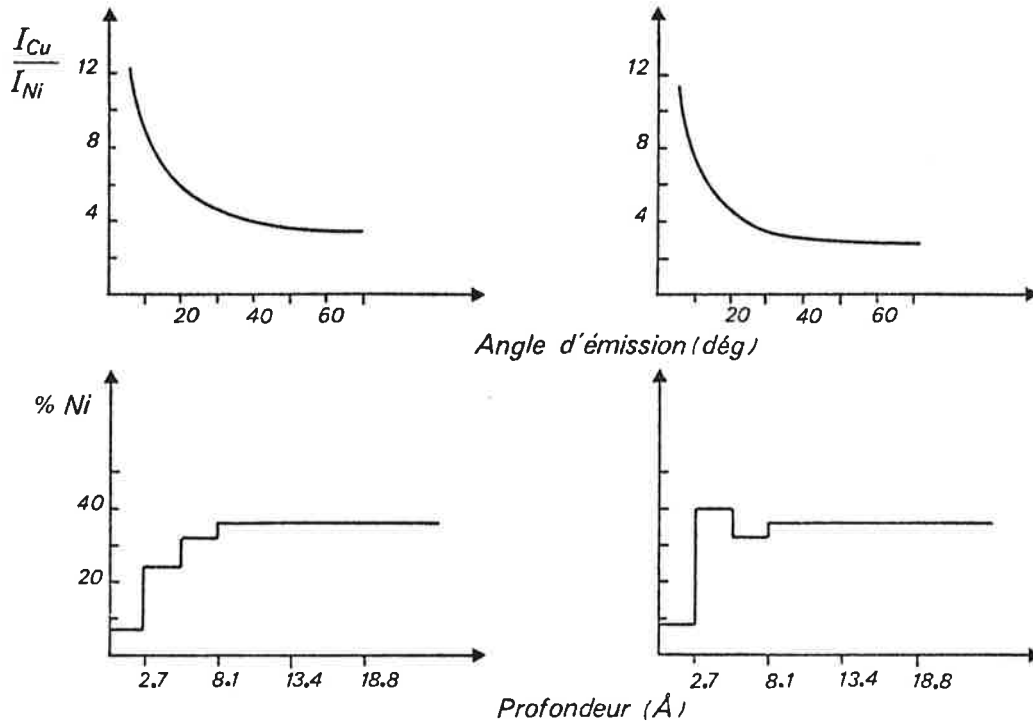


Figure 56 - Profil test monotone et rapports d'intensités calculés correspondants en fonction de l'angle.

Figure 57 - Profil test avec une oscillation et rapports d'intensité calculés correspondants en fonction de l'angle.

Dans une première étape, on insère la contrainte de monotonie dans le programme et on obtient ainsi deux profils monotones, le premier étant identique au profil initial, (figure 58), le deuxième présentant des valeurs correctes pour le plateau (37% au lieu de 34%) (figure 59).

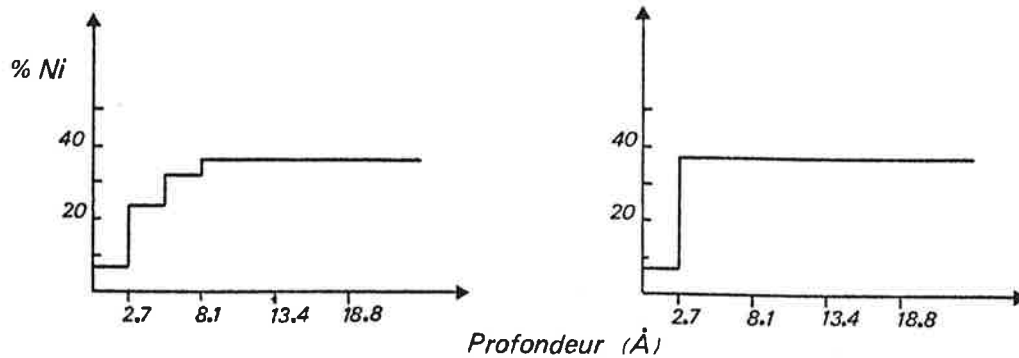


Figure 58 - Profil obtenu dans une première étape avec contrainte, à partir des rapports d'intensités de la figure 56.

Figure 59 - Profil obtenu dans une première étape avec contrainte, à partir des rapports d'intensités de la figure 57.

Ensuite, on enlève la contrainte et on fait une deuxième minimisation en partant du profil trouvé à la 1ère étape, et en resserrant les bornes de variation à partir du plateau (5ème tranche). On retrouve évidemment le profil monotone. Quant au profil avec oscillation, bien qu'on retrouve assez bien les premières tranches, on n'a pas un complet accord avec le profil initial. Sur le plateau, les valeurs oscillent entre les bornes fixées mais le but recherché est atteint puisque de cette façon on a pu par une minimisation sans contrainte faire apparaître l'oscillation (figures 60 et 61).

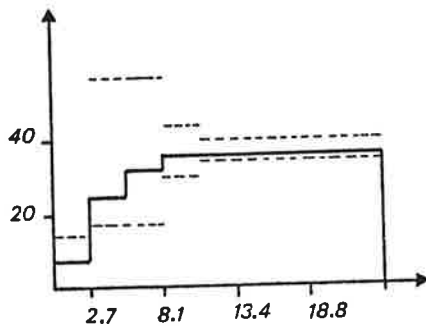


Figure 60 - Profil obtenu dans une 2ème étape sans contrainte et en resserrant les bornes (profil original monotone).

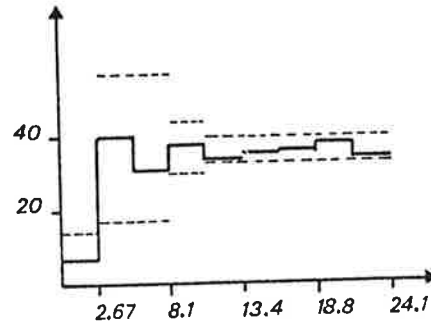


Figure 61 - Profil obtenu dans une 2ème étape sans contrainte et en resserrant les bornes (profil original avec oscillation).

Nous avons appliqué cette procédure aux résultats expérimentaux (figures 54 et 55) obtenus pour CuNi massique et en couche mince. Les paramètres utilisés sont consignés dans le tableau 3 ci-dessous.

		Niveaux de coeur	λ (Å)	K (sections efficaces)	Relation N_A/N_B
CuNi massique (anode MgK α)	Cu	$2p_{3/2}$ $E_c = 323$ eV	$\lambda_{Cu}^{323 \text{ eV}} = 5.5$ $\lambda_{Cu}^{399 \text{ eV}} = 6.3$	15.92	$N_{Cu} = 0.9301$ $(0.1516 - N_{Ni})$
	Ni	$2p_{3/2}$ $E_c = 399$ eV	$\lambda_{Ni}^{323 \text{ eV}} = 5.4$ $\lambda_{Ni}^{399 \text{ eV}} = 6.2$	13.87	
CuNi couche mince (anode AlK α)	Cu	$2p_{3/2}$ $E_c = 556$ eV	$\lambda_{Cu}^{556 \text{ eV}} = 7.8$ $\lambda_{Cu}^{632 \text{ eV}} = 8.5$	16.73	$N_{Cu} = 0.9301$ $(0.1516 - N_{Ni})$
	Ni	$2p_{3/2}$ $E_c = 632$ eV	$\lambda_{Ni}^{556 \text{ eV}} = 7.7$ $\lambda_{Ni}^{632 \text{ eV}} = 8.4$	14.61	

Tableau 3 - Paramètres utilisés pour les alliages CuNi massique et couche mince

Après la première étape, nous obtenons les profils des figures 62 et 63.

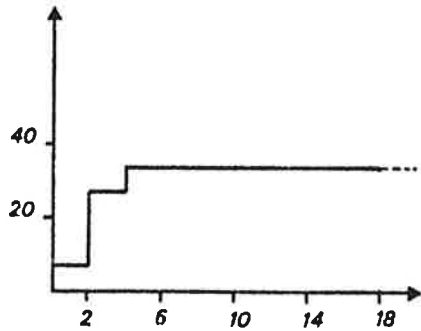


Figure 62 - Profil obtenu pour CuNi massif après la 1ère étape.

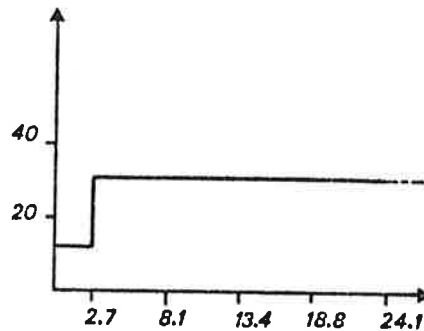


Figure 63 - Profil obtenu pour CuNi couche mince après la 1ère étape.

La deuxième étape conduit aux profils des figures 64 et 65. Il n'est malheureusement pas possible d'accorder une grande confiance à ces résultats ; en effet on peut remarquer que le troisième paramètre et les suivants sont en limite de bornes, et ceci se reproduit quand on élargit le domaine de variation ; le système tend en fait vers une solution non acceptable, du type de celles obtenues sans contraintes en simulations (Cf. paragraphe III. 3. 2.).

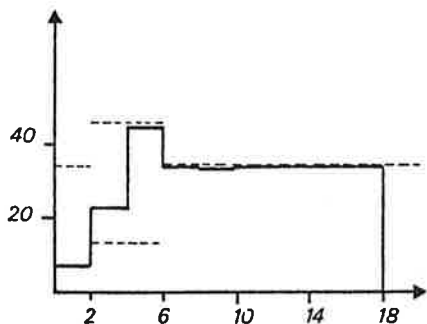


Figure 64 - Profil obtenu pour CuNi massif après la 2ème étape

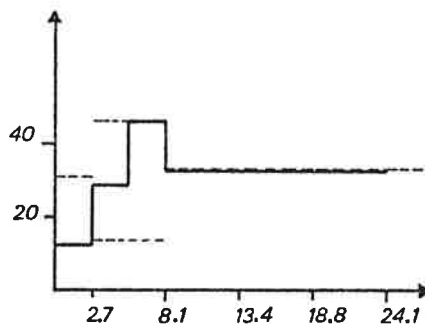


Figure 65 - Profil obtenu pour CuNi couche mince après la 2ème étape.

Nous nous trouvons donc dans l'impossibilité de traiter le problème des alliages avec l'état actuel d'avancement du traitement numérique. Des essais de simulation en introduisant un pourcentage d'erreur (2%, ce qui est l'ordre de grandeur minimum de l'erreur expérimentale sur les rapports d'intensité) sur les rapports tests, ont montré qu'il était possible ainsi de faire apparaître une oscillation pour un profil monotone initial. Nous ne pouvons pas conclure de ce fait que les profils trouvés sont les profils vrais. Nous avons essayé de pousser la méthode numérique à fond en abordant ce problème des alliages mais elle demeure pour l'instant impuissante à le résoudre. Malgré tout, il semble bien que les erreurs expérimentales modifient l'information (ce que l'on avait déjà constaté en fait par la résolution directe du système d'équations) mais qu'il n'est pas certain qu'il soit impossible par cette méthode expérimentale d'extraire une information aussi fine (comme une oscillation sur quelques

angströms) par un traitement numérique plus puissant; alors que dans le cas d'un profil monotone un peu plus étendu la contrainte de monotonie qu'on impose joue un rôle stabilisateur par rapport aux erreurs expérimentales.

CONCLUSION

Le but de ce travail a été de rechercher les possibilités de la technique ESCA dans la détermination de profils de concentrations sur les cent premiers angströms d'un matériau.

La première idée a été d'utiliser la méthode classique de l'abrasion par un bombardement d'ions. Nous avons établi un formalisme permettant d'améliorer la résolution, mais celle-ci reste néanmoins mauvaise à cause des perturbations amenées par l'interaction des ions avec la surface. Cette méthode ne peut cependant pas être écartée car elle donne néanmoins l'allure du profil avec une mauvaise résolution.

On a donc cherché une alternative en définissant le principe d'une nouvelle méthode non destructive qui consiste à effectuer une distribution angulaire des électrons analysés. L'extraction du profil passe par une méthode numérique d'optimisation puissante (méthode du Simplexe), mais nécessite d'imposer une contrainte sur la forme du profil, ce qui restreint actuellement le domaine d'applications aux profils monotones (interfaces, diffusions, oxydation, ...). Les études en simulations, puis les applications expérimentales (interfaces Ag-Pd, Ag-Al₂O₃ et SiO₂-Si) sont satisfaisantes. Il est permis de conclure qu'il est possible de déterminer des profils de concentrations par distribution angulaire, à condition d'avoir au préalable bien caractérisé le système à étudier. A cet effet la technique de l'abrasion ionique peut être un moyen d'obtenir la forme du profil en première approximation.

Bien que la mise en oeuvre expérimentale de la méthode se soit avérée délicate pour obtenir une mesure fiable et reproductible de rapports d'intensités, et que l'extraction du profil nécessite un temps de calcul d'ordinateur non négligeable, cette nouvelle méthode est capable d'apporter une information de qualité, destinée plutôt d'ailleurs à des études fondamentales qu'à des applications industrielles directes. L'état de la surface de l'échantillon est en effet un critère important de la validité du résultat (nécessité de surfaces peu rugueuses et homogènes, l'analyse n'étant pas ponctuelle), et il convient donc dans la mesure du possible d'utiliser la méthode des distributions angulaires sur des échantillons appropriés pour que la notion de profil fin reste réaliste; l'idéal serait de pouvoir contrôler leur surface par d'autres méthodes, comme la microscopie électronique. De plus, la précision sur la mesure des rapports d'intensités pourrait être améliorée avec un appareillage mieux approprié (spectromètre mobile par exemple).

On a vu que les principales limitations observées semblent provenir du fait que l'information sur les concentrations est masquée par l'atténuation exponentielle des électrons; cependant il n'est pas impossible qu'il existe des moyens permettant d'éliminer les solutions aberrantes sans qu'il soit nécessaire d'imposer une contrainte aussi rigide qu'actuellement.

Il resterait donc à étendre cette méthode à toutes les formes de profils (notamment dans le but d'étudier le cas particulier intéressant de la ségrégation à la surface d'alliages), et ceci en intervenant surtout au niveau du traitement numérique. D'autre part, il serait intéressant à notre avis de tenter de mettre en oeuvre une autre méthode, à laquelle nous avons déjà fait allusion, basée sur la variation de la profondeur analysée avec l'énergie cinétique des électrons, en utilisant soit plusieurs sources ponctuelles de rayons X, soit le rayonnement synchrotron. Bien que la tentative de Spicer dont nous avons parlé se situe dans des conditions plutôt défavorables, cette dernière possibilité reste néanmoins envisageable en utilisant une gamme plus étendue d'énergies excitatrices (de quelques centaines d'eV à quelques KeV).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - G. HOLLINGER, Doctorat d'Etat 1979, Lyon, à soutenir
- 2 - N. SAEKI et R. SHIMIZU, Surf. Sci., 71 (1978) 479
 - H. SHIMIZU, M. ONO, K. NAKAYAMA, Surf. Sci., 36 (1973) 817
 - P. S. HO et J. E. LEWIS, H. S. WILDMAN et J. K. HOWARD, Surf. Sci., 57 (1976) 393
 - K. GOTA, T. KOSHIKAWA, K. ISHIKAWA, R. SHIMIZU, J. Vac. Sci. Technol., 15 (1978) 1965
 - T. KOSHIKAWA, K. GOTO, N. SAEKI, R. SHIMIZU et E. SUGATA, Surf. Sci., 79 (1979) 461
- 3 - C. N. BERGLUND, W. E. SPICER, Phys. Rev., 136 A (1964) 1030
- 4 - D. E. EASTMAN, "Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Proceedings of the IV International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Hambourg, 22-26 juillet, 1974.
- 5 - C. S. FADLEY et D. A. SHIRLEY, Journal of Research, 74 A (1970) 543.
- 6 - T. A. CARLSON, Ann. Rev. of Phys. Chem., 26 (1975) 211
- 7 - J. C. GREEN, Ann. Rev. Phys. Chem., 28 (1977) 161
- 8 - G. K. WERTHEIM, J. Franklin Inst. (USA), 298 (1974) 289.
- 9 - "Topics in Applied Physics", Vol. 26, "Photoemission in Solids I", Ed. M. CARDONA and L. LEY, Springer Verlag 1978, p. 201.
- 10 - U. GELIUS, Physica Scripta, 9 (1974) 133
 - U. GELIUS, P. F. HEDEN, J. HEDMAN, B. J. LINDBERG, R. MANNE, R. NORDBERG, C. NORDLING et K. SIEGBAHN, Physica Scripta, 2 (1970) 70.
- 11 - M. DEMOSTHENOUS, 1978, Thèse 3ème cycle, Lyon.
- 12 - C. S. FADLEY, Progress in Solid State chemistry, Vol. 11, éd. G. SOMORJAI et J. Mc CALDIN (Pergamon Press, New-York) 1976, p. 265.
- 13 - KEMENY, Rev. Sci. Instrum., 44 (1973) 1197
- 14 - V. I. NEFEDOV et V. G. YARZHEMSKY, J. Electr. Spectr. and Rel. Phen., 11 (1977) 1.
- 15 - J. H. SCOFIELD, J. Electr. Spectr. and Rel. Phen., 8 (1976) 129.
- 16 - L. J. BRILLSON et G. P. CEASAR, Surf. Sci., 58 (1976) 457.
- 17 - S. EVANS, R. G. PRITCHARD et J. M. THOMAS, J. Electr. Spectr. and Rel. Phen., 14 (1978) 341.
- 18 - C. J. POWELL et P. E. LARSON, Appl. of Surf. Sci., 1 (1978) 186.
- 19 - R. S. SWINGLE, Anal. Chem., 47 (1975) 21.
- 20 - C. D. WAGNER, Anal. Chem. , 49 (1977) 1282
- 21 - R. F. REILMAN, A. MSEZANE et S. T. MANSON, J. Electr. Spectr. and Rel. Phen., 8 (1976) 389.
- 22 - I. LINDAU et W. E. SPICER, J. Electr. Spectr., 3 (1974) 409.

- 23 - C. J. POWELL, *Surf. Sci.*, 44 (1974) 29.
- 24 - M. P. SEAH et W. A. DENCH, *Surface and Interface Analysis*, 1 (1979) 2
- 25 - J. J. QUINN, *Phys. Rev.*, 126 (1962) 1453.
- 26 - J. C. SHELTON, *Surf. Sci.*, 44 (1974) 305.
- 27 - D. R. PENN, *Phys. Rev.*, B 13 (1976) 5248
- 28 - D. R. PENN, *J. Electr. Spectr.*, 9 (1976) 29
- 29 - H. J. FREUND, H. GONSKA, H. D. POLASHEGG, *Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces, Vienna 1977*
- 30 - G. M. Mc CRACKEN, *Reports on Progress in Physics*, 38 (1975) 241.
- 31 - G. BLAISE, "Material characterization Using Ion Beams", Ed. J. P. THOMAS et A. CACHARD, *Nato Advance study Institute Series*, 1976, Vol. B 28, p. 143.
- 32 - A. BENNINGHOVEN, *Surf. Sci.*, 35 (1978) 427.
- 33 - K. S. KIM, W. E. BAITINGER, J. W. AMY, N. WINOGRAD, *J. Electr. Spectr.*, 5 (1974) 351
- K. S. KIM, W. E. BAITINGER, N. WINOGRAD, *Surf. Sci.*, 55 (1976) 285
- 34 - P. SIGMUND, *Phys. Rev.*, 184 (1969) 383
- 35 - R. KELLY, *Rad. Effects*, 32 (1977) 91
- 36 - H. G. PRIVAL, *Surf. Sci.*, 76 (1978) 443
- K. R. POLLIT, J. C. ROBB, D. W. THOMAS, *Nature*, 272 (1978) 436
- Z. SROUBEK, J. ZADAVIL, F. KUBEC et K. ZDANSKY, *Surf. Sci.* 77 (1978) 603
- 37 - P. SIGMUND, "Inelastic Ion-Surface Collisions", ed. N. H. TOLK, J. C. TULLY, W. HEILAND et C. W. WHITE, *Academic Press, Inc., New-York*.
- 38 - "Ion Implantation, Sputtering and their applications", TOWNSEND, KELLY, HARTLEY, *Academic Press, London New-York San Francisco*, 1976
- 39 - M. YABUMOTO, K. WATANABE et T. YAMASHINA, *Surf. Sci.*, 77 (1978) 615
- W. FARBER, G. BETZ et P. BRAUN, *Nucl. Instr. and Meth.*, 132 (1976) 351
- P. S. HO et J. E. LEWIS, J. K. HOWARD, *J. Vac. Sci. Technol.*, 14 (1977) 322
- 40 - J. W. COBURN, *J. Vac. Sci. Technol.*, 13 (1976) 1037
- 41 - K. B. WINTERBON, P. SIGMUND, J. B. SANDERS, *Det. Kongelige Danske Videnskaberne Selskab Matematisk-fysike Meddelelser*, 37 (1970) 14.
- 42 - T. ISHITANI et R. SHIMIZU, *Appl. Phys.*, 6 (1975) 241
- 43 - R. SHIMIZU, *Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Solid Surf. (Vienne 1977)*, Tome II, p. 1417
- 44 - J. A. Mc HUGH, *Rad. Effects*, 21 (1974) 209
- 45 - T. HIRAO, K. INOUE, et S. TAKAYANAGI, Y. YAEGASHI, *Appl. Phys. Letters*, 31 (1977) 505

- 46 - R. A. MOLINE, G. W. REUTLINGER, et J. C. NORTH, "Atomic Collisions", éd. DATZ, APPLETON, et MOAK, Plenum Press, Vol. I, p. 159
- 47 - P. S. HO et J. E. LEWIS, Surf. Sci., 55 (1976) 335
- 48 - A. BENNINGHOVEN, Z. Phys., 230 (1970) 403
- 49 - S. HOFMANN, Appl. Phys., 9 (1976) 59
- 50 - S. HOFMANN, Appl. Phys., 13 (1977) 205
- 51 - D. T. LING, J. N. MILLER, I. LINDAU, W. E. SPICER et P. M. STEFAN, Surf. Sci., 74 (1978) 612
- 52 - R. S. BAUER et coll., "The Physics of SiO₂ and its interfaces", Ed. SOKRATES T. PANTELIDES, Pergamon Press, 1978
- 53 - S. H. OVERBURY, P. A. BERTRAND et G. A. SOMORJAI, Chem. Rev. 75 (1975) 547
- 54 - K. WATANABE, M. HASHIBA et T. YAMASHINA, Surf. Sci., 61 (1976) 483 et 69 (1977) 721
- 55 - T. KOSHIKAWA, K. GOTO, N. SAEKI et R. SHIMIZU, Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces (Vienne 1977), p. 1489
- 56 - A. JABLONSKI, S. H. OVERBURY et G. A. SOMORJAI, Surf. Sci., 65 (1977) 578
- 57 - R. A. VAN SANTEN, L. H. TONEMAN, R. BOUWMAN, Surf. Sci., 47 (1975) 64
- 58 - W. A. FRASER, J. V. FLORIO, W. N. DELGASS et W. D. ROBERTSON, Surf. Sci., 36 (1973) 661
- 59 - R. J. BAIRD, C. S. FADLEY, S. KAWAMOTO et M. MEHTA, Chem. Phys. Letters, 34 (1975) 49
- 60 - M. MEHTA et C. S. FADLEY, Phys. Letters, 55A (1975) 59.
- 61 - R. J. BAIRD, C. S. FADLEY, S. K. KAWAMOTO et M. MEHTA, Anal. Chem., 48 (1976) 843
- 62 - J. BRUNNER et H. ZOGG, J. Electr. Spectr., 5 (1974) 911.
- 63 - R. O. ANSELL, T. DICKINSON, A. F. POVEY et P. M. A. SHERWOOD, J. Electr. Spectrosc., 11 (1977) 301
- 64 - C. S. FADLEY, R. J. BAIRD et coll. J. Electr. Spectr. and Rel. Phen., 4 (1974) 93
- 65 - B. L. HENKE, Phys. Rev. A 6 (1972) 94
- 66 - H. IWASAKI, R. NISHITANI et S. NAKAMURA, Japanese J. of Applied Physics, 17 (1978) 1519
- 67 - "Spectral Analysis : methods and techniques", édité par James A. BLACKBURN, Marcel Dekker, Inc., New York 1970, Chap. 5.
- 68 - D. ROY et J. D. CARETTE, Canadian Journal of Physics, 41 (1971) 2138
- 69 - S. H. OVERBURY et G. A. SOMORJAI, Surf. Sci., 55 (1976) 209.
- 70 - W. M. H. SACHTLER et G. J. H. DORGELLO, J. of Catal., 4 (1965) 654
- 71 - G. BLAISE, J. P. CONTOUR, C. LECLERE, J. de Microsc. et de Spectrosc. électr., 1 (1976) 247

- 72 - T. L. BARR, Chem. Phys. Letters, 43 (1976) 89
- 73 - H. H. BRONGERSMA, M. J. SPARNAAY et T. M. BUCK, Surf. Sci., 71 (1978) 657
- G. C. NELSON, J. Vac. Sci. Technol., 13 (1976) 512
- 74 - J. J. BURTON et E. S. MACHLIN, Phys. Rev. Letters, 37 (1976) 1433
- 75 - N. H. TSAI et G. M. POUND, à publier
- 76 - A. JABLONSKI, Advances in Colloid and Interface Science, 8 (1977) 213
- 77 - G. KERKER, J. L. MORAN-LOPEZ et K. H. BENNEMANN, Phys. Rev. B, 15 (1977) 638
- 78 - Ph. LAMBIN et J. P. GASPARD, Solid State Comm., 28 (1978) 123
- 79 - F. L. WILLIAMS et D. NASON, Surf. Sci., 45 (1974) 377
- 80 - R. BOUWMAN, L. H. TONEMAN, M. A. M. BOERSMA et R. A. VAN SANTEN, Surf. Sci.,
59 (1976) 72
- 81 - YEE S. Ng., T. T. SONG et S. B. Mc LANE, Phys. Rev. Letters, 42 (1979) 588
- 82 - K. Y. YU, C. R. HELMS, W. E. SPICER et P. W. CHYE, Phys. Rev. B, 15 (1977) 1629
- 83 - K. WITTMACK et F. SCHULZ, Thin Solid Films, 52 (1978) 259

ANNEXE I

Sections efficaces calculées par Scofield [15]

Table 1. Photoionization cross sections at 1254 eV in units of the C 1s cross section of 22,200 barns

Z	Total	1s1/2	2s1/2	2p1/2	2p3/2	3s1/2	3p1/2	3p3/2	3d3/2	3d5/2	4s1/2	4p1/2	4p3/2	
H	1	0.0002	0.0002											
He	2	0.0087	0.0087											
Li	3	0.0602	0.0593	0.0008										
Be	4	0.207	0.1997	0.0074										
B	5	0.515	0.492	0.0220	0.0001	0.0002								
C	6	1.05	1.00	0.0470	0.0006	0.0012								
N	7	1.87	1.77	0.0841	0.0025	0.0049								
O	8	3.01	2.85	0.1345	0.0073	0.0145								
F	9	4.51	4.26	0.1988	0.0178	0.0352								
Ne	10	6.34	5.95	0.277	0.0381	0.0751								
Na	11	8.60	7.99	0.390	0.0714	0.1406	0.0059							
Mg	12	0.912		0.525	0.1214	0.239	0.0261							
Al	13	1.31		0.681	0.1935	0.380	0.0485	0.0012	0.0023					
Si	14	1.81		0.855	0.292	0.573	0.0726	0.0050	0.0097					
P	15	2.43		1.05	0.422	0.828	0.0998	0.0129	0.0253					
S	16	3.21		1.25	0.590	1.15	0.1302	0.0269	0.0527					
Cl	17	4.15		1.48	0.800	1.56	0.1632	0.0493	0.0964					
Ar	18	5.28		1.71	1.06	2.07	0.1989	0.0823	0.1605					
K	19	6.61		1.95	1.37	2.67	0.249	0.1221	0.238					
Ca	20	8.17		2.21	1.74	3.39	0.305	0.1693	0.330			0.0061	0.0233	
Sc	21	9.90		2.46	2.18	4.24	0.356	0.216	0.420	0.0020	0.0030	0.0273		
Ti	22	11.87		2.72	2.68	5.22	0.408	0.268	0.521	0.0064	0.0095	0.0308		
V	23	14.06		2.98	3.26	6.33	0.462	0.326	0.633	0.0145	0.0213	0.0339		
Cr	24	16.47		3.23	3.92	7.60	0.511	0.382	0.740	0.0303	0.0445	0.0139		
Mn	25	19.18		3.48	4.63	8.99	0.575	0.460	0.892	0.0484	0.0711	0.0348		
Fe	26	22.11		3.70	5.43	10.54	0.634	0.535	1.04	0.0788	0.1156	0.0425		
Co	27	25.25		3.92	6.28	12.20	0.693	0.616	1.19	0.1220	0.1787	0.0451		
Ni	28	28.56		4.16	7.18	13.92	0.753	0.701	1.36	0.1814	0.265	0.0476		
Cu	29	32.18		4.38	8.18	15.87	0.805	0.779	1.50	0.268	0.390	0.0188		
Zn	30	36.25		4.55	9.29	18.01	0.873	0.882	1.70	0.365	0.532	0.0520		
Ga	31	36.17			10.56	20.47	0.945	0.993	1.92	0.485	0.708	0.0742	0.0056	0.0106
Ge	32	27.20				21.22	1.02	1.11	2.15	0.631	0.920	0.0939	0.0179	0.0140
As	33	6.32					1.10	1.24	2.40	0.802	1.17	0.1137	0.0172	0.0710
Se	34	7.99					1.18	1.37	2.65	1.00	1.46	0.1343	0.0642	0.1278
Br	35	9.17					1.26	1.50	2.92	1.24	1.80	0.1557	0.0996	0.1906
Kr	36	10.48					1.35	1.64	3.20	1.50	2.19	0.1779	0.1441	0.276
Rb	37	11.91					1.43	1.79	3.48	1.81	2.63	0.209	0.1868	0.361
Sr	38	13.47					1.52	1.93	3.78	2.14	3.14	0.242	0.230	0.445
Y	39	15.14					1.61	2.08	4.09	2.54	3.70	0.273	0.268	0.511
Zr	40	16.96					1.70	2.24	4.40	2.97	4.33	0.305	0.307	0.596
			4d1/2	4d5/2	5s1/2									
Nb	41	18.90	0.0816	0.1176	0.0131	1.79	2.39	4.71	3.45	5.01	0.333	0.340	0.661	
Mo	42	21.01	0.1296	0.1865	0.0141	1.89	2.54	5.03	3.97	5.77	0.364	0.379	0.741	
Tc	43	23.28	0.1915	0.276	0.0149	1.98	2.69	5.36	4.54	6.60	0.397	0.419	0.814	
Nu	44	25.71	0.269	0.387	0.0157	2.07	2.84	5.68	5.17	7.51	0.429	0.460	0.844	
Rh	45	28.32	0.365	0.524	0.0164	2.15	2.98	6.00	5.84	8.48	0.463	0.501	0.871	
Pd	46	31.10	0.495	0.707		2.24	3.12	6.33	6.58	9.54	0.494	0.538	1.06	
Ag	47	34.06	0.616	0.884	0.0176	2.33	3.25	6.64	7.36	10.68	0.531	0.586	1.15	
Cd	48	37.20	0.747	1.07	0.0184	2.40	3.39	6.96	8.22	11.91	0.571	0.636	1.26	

Table 2 (continued). Cross sections at 1487 eV in units of 13,600 barns.

Z	5s1/2	5p1/2	5p3/2	5d3/2	5d5/2	5f5/2	5f7/2	6s1/2	6p1/2	6p3/2	6d3/2	6d5/2	7s1/2	
In	49	0.0755	0.0069	0.0126										
Sn	50	0.0922	0.0203	0.0377										
Sb	51	0.1085	0.0398	0.0747										
Te	52	0.1251	0.0653	0.1237										
I	53	0.1421	0.0974	0.1854										
Xe	54	0.1596	0.1361	0.260										
Cs	55	0.1843	0.1697	0.332				0.0059						
Ba	56	0.210	0.202	0.400				0.0206						
La	57	0.234	0.230	0.458	0.0205	0.0291		0.0248						
Ce	58	0.230	0.221	0.439				0.0215						
Pr	59	0.238	0.229	0.456				0.0218						
Nd	60	0.247	0.236	0.472				0.0221						
Pm	61	0.254	0.243	0.487				0.0224						
Sm	62	0.261	0.249	0.501				0.0226						
Eu	63	0.268	0.255	0.515				0.0228						
Gd	64	0.288	0.279	0.568	0.0249	0.0347		0.0271						
Tb	65	0.281	0.265	0.539				0.0230						
Dy	66	0.287	0.270	0.551				0.0232						
Ho	67	0.293	0.274	0.562				0.0233						
Er	68	0.298	0.277	0.572				0.0233						
Tm	69	0.303	0.281	0.583				0.0234						
Yb	70	0.308	0.284	0.592				0.0235						
Lu	71	0.326	0.304	0.645	0.0252	0.0341		0.0285						
Hf	72	0.344	0.325	0.699	0.0644	0.0882		0.0322						
Ta	73	0.363	0.346	0.754	0.1168	0.1610		0.0354						
W	74	0.383	0.367	0.811	0.1824	0.252		0.0383						
Re	75	0.402	0.387	0.869	0.261	0.363		0.0408						
Os	76	0.422	0.408	0.928	0.354	0.493		0.0431						
Ir	77	0.438	0.422	0.967	0.524	0.714								
Pt	78	0.459	0.444	1.04	0.620	0.857		0.0207						
Au	79	0.479	0.463	1.10	0.758	1.05		0.0214						
Hg	80	0.500	0.484	1.17	0.869	1.21		0.0508						
Tl	81	0.520	0.505	1.25	0.991	1.39		0.0637	0.0054	0.0098				
Pb	82	0.542	0.526	1.33	1.11	1.58		0.0742	0.0148	0.0291				
Bi	83	0.563	0.546	1.41	1.24	1.76		0.0840	0.0273	0.0568				
Po	84	0.584	0.566	1.50	1.36	1.95		0.0937	0.0428	0.0928				
At	85	0.605	0.584	1.58	1.49	2.14		0.1033	0.0612	0.1370				
Rn	86	0.625	0.602	1.67	1.62	2.33		0.1129	0.0824	0.1895				
Fr	87	0.645	0.618	1.77	1.75	2.53		0.1257	0.0966	0.240			0.0046	
Ra	88	0.665	0.633	1.86	1.88	2.73		0.1383	0.1099	0.286			0.0150	
Ac	89	0.684	0.647	1.95	2.02	2.94		0.1506	0.1216	0.326	0.0156	0.0215	0.0187	
Th	90	0.704	0.660	2.05	2.15	3.15		0.1625	0.1325	0.366	0.0397	0.0552	0.0216	
Pa	91	0.718	0.667	2.13	2.25	3.29	0.204	0.255	0.1630	0.1300	0.361	0.0174	0.0237	0.0195
U	92	0.732	0.674	2.22	2.36	3.46	0.349	0.435	0.1682	0.1330	0.376	0.0179	0.0243	0.0197
Np	93	0.746	0.678	2.31	2.46	3.62	0.522	0.652	0.1729	0.1354	0.390	0.0183	0.0248	0.0199
Pu	94	0.758	0.680	2.38	2.56	3.76	0.812	1.01	0.1720	0.1313	0.380			0.0170
Am	95	0.769	0.680	2.47	2.66	3.92	1.05	1.30	0.1758	0.1325	0.391			0.0170
Cm	96	0.780	0.680	2.56	2.78	4.11	1.22	1.52	0.1842	0.1390	0.426	0.0190	0.0251	0.0202

Sections efficaces expérimentales, d'après Evans et coll. [17]

Element	1s	2s	2p	3p	Element	3p	3d	4d	Element	4d	4f	5d
Li	0.022				As	0.76			Eu	1.93		
Be	0.054				Se	0.84			Gd	1.98		
B	0.118				Br	0.93	0.72		Tb	2.00		
C	0.225				Kr	1.05	0.94		Dy	2.03		
N	0.384				Rb	1.15	1.26		Ho	2.07		
O	0.624				Sr	1.26	1.55		Er	2.11		
F	1.00				Y	1.37	1.90		Tm	2.15		
Ne		0.102	0.037		Zr	1.47	2.25		Yb	2.18		
Na		0.124	0.064		Nb	1.57	2.59		Lu	2.23		
Mg		0.150	0.103		Mo	1.67	2.95		Hf	2.28		
Al		0.174	0.156		Tc	1.75	3.32		Ta	2.35		
Si		0.198	0.230		Ru	1.83	3.70		W	2.41	2.32	
P		0.220	0.337		Rh	1.90	4.10		Re	2.47	2.66	
S		0.245	0.452		Pd	1.96	4.47		Os	2.52	2.94	
Cl		0.271	0.613		Ag	2.02	4.90		Ir	2.60	3.23	
Ar		0.310	0.819		Cd	2.07	5.33	0.46	Pt	2.68	3.59	
K		0.365	1.08	0.103	In		5.79	0.59	Au	2.76	3.96	
Ca			1.30	0.14	Sn		6.26	0.77	Hg	2.85	4.36	0.30
Sc			1.45	0.16	Sb		6.76	0.88	Tl	2.95	4.77	0.48
Ti			1.71	0.18	Te		7.26	1.04	Pb	3.05	5.25	0.61
V			2.00	0.20	I		7.83	1.19	Bi	3.16	5.64	0.72
Cr			2.34	0.23	Xe		8.42	1.31	Po	3.29	6.03	
Mn			2.71	0.265	Cs			1.48	At	3.41	6.51	
Fe			3.09	0.30	Ba			1.58	Rn	3.53	7.00	
Co			3.43	0.34	La			1.65	Fr	3.66	7.47	
Ni			3.91	0.38	Ce			1.74	Ra	3.78	7.94	
Cu			4.38	0.42	Pr			1.77	Ac	3.92	8.33	
Zn			4.90	0.49	Nd			1.81	Th	4.05	8.69	
Ga			5.47	0.57	Pm			1.85	Pa	4.17	9.11	
Ge				0.66	Sm			1.90	U	4.28	9.48	0.78

ANNEXE II

Principales méthodes expérimentales de mesure du libre parcours moyen des électrons.

- Variation de l'épaisseur d'une couche déposée sur un substrat [2, 13, 28]
cette méthode, très utilisée, consiste à mesurer par ESCA (ou Auger) la variation de l'intensité d'un pic avec l'épaisseur de la couche déposée. Si l'épaisseur est connue, on peut remonter au libre parcours moyen dans la couche déposée, pour l'énergie cinétique des électrons mesurés.
- Mesure relative par XPS à partir de l'intensité de pics de coeur d'énergie voisine de deux échantillons A et B ($I_A/I_B = \sigma_A N_A \lambda_A / \sigma_B N_B \lambda_B$)
- Mesure par transmission d'un faisceau d'électrons à travers des films d'épaisseur variable [21]
- Variation de l'intensité du pic de photoélectrons issus du substrat en fonction de l'angle d'émission, si l'épaisseur de la couche (d) est connue (en $\exp(-d/\lambda \sin \theta)$) [24].

L'incertitude sur les valeurs trouvées varie avec la méthode employée. Les méthodes nécessitant la détermination d'épaisseurs de couches sont sensibles à la qualité de la couche déposée (homogénéité, uniformité). Les épaisseurs peuvent être mesurées à l'aide d'une balance à cristal de quartz, par ellipsométrie, interférométrie, ou mesure de tensions dans le cas d'oxydations anodiques [5, 9, 14, 17, 24].

Compilation des valeurs expérimentales
du libre parcours moyen des électrons
dans différents matériaux

TABLEAU

Matériau	Energie (eV)	Libre parcours (Å)	Réf.	Matériau	Energie (eV)	Libre parcours (Å)	Réf.
Au	10.	20.	1	Al ₂ O ₃	157.	6.7 (-0.5)	14
	72.	4.	2		270.	8.5 (+1.5)	14
	940.	19. (+ 6)	3		556.	10.1 (+0.9)	14
	1000.	20.2	3		914.	12.9 (+0.6)	14
	1000.	9. (+ 2)	4		1153.	14.9 (+0.6)	14
	1171.	22. (+ 4)	5		1389.	13. (-2.)	3
	1400.	19.	6		1404.	16.7 (+0.6)	14
	1403.	26. (+ 3)	3		1414.	25.	15
	2671.	36. (+ 6)	3		2856.	22. (+3.)	3
	3208.	37. (+ 5)	3				
Ag	9.	25.	7	5.	45. (+15.)	16	
	20.	10.	7	6.8	25. (+10.)	16	
	40.	5.	7	8.2	20. (+10.)	16	
	50.	5.	8	~ 10.	238.	17	
	72.	4.	2	21.2	8.4 (+5.)	18	
	110.	9.4	9	50.	3.	19	
	200.	10.	8	67.	1.9	20	
	355.	8.2	9	1500.	19.	21	
	355.	7.2	10	2000.	26.	21	
	362.	8.	2	2000.	30.	19	
	850.	8.9	10				
	884.	21.	11				
	1000.	21.	12				
	1163.	17. (+ 4.)	13				

Matériau	Energie (eV)	Libre parcours Å	Réf.	Matériau	Energie (eV)	Libre parcours Å	Réf.
SiO ₂	719.	18. (+5.)	22	WO ₃	1450.	26.3 (+5.2)	29
	952.	21. (+5.)	22				
	1148.	25. (+2.)	22				
	1181.	12. 0	23				
	1381.	27. (+2.)	22				
	1382.	37. (+4.)	24				
	1609.	48.					
	3570.	55. (+4.)	22				
	3571.	75.					
					920.	15.	31
					967.	44.	11
					970.	15.	31
					1000.	24.	12
					1169.	18.	31
Si	5.5	25. (+5.)	25	Fluorure de C	1000.	80.	12
	7.	~ 12.	26				
	10.	~ 16.	27				
	321.	13.					
	554.	23.					
	1000.	~ 60.	12				
	1153.	23. (+2.)	22				
	1178.	39.					
	1382.	27. (+6.)	24				
	1384.	26. (+2.)	22				
	1616.	48.					
	3574.	57. (+4.)	22				
	3574.	83.					
					7.	~ 10.	32
					7.	8.	33
				Ni	54.	3.	34
					89.	3.	34
					91.	6.7	35
					1000.	14.	12
W	48.	7.2	28	Cu	8.6	22.	37
	120.	6.	28		47.	5.2	38
	350.	10.	28		60.	5.5	38
	1455.	12.8 (+2.6)	29		60.	6.1	9
	1736.	17.	28		355.	5.3	9
					650.	8.6	38
					920.	10.6	38
					935.	12.7	9
					950.	6.	2
					1000.	24.	12

Matériau	Energie (eV)	Libre parcours Å	Réf.	Matériau	Energie (eV)	Libre parcours Å	Réf.
Mo	48.	5.2	28	NaF	73.	12. (+2.)	46
	120.	6.7	28		192.	18. (+2.)	46
	350.	7.7	28		242.	18. (+2.)	46
	1736.	24.	28		415.	22. (+3.)	46
Be	60.	4.7	9		556.	25. (+3.)	46
	100.	6.1	20		801.	37. (+4.)	46
	110.	8.6	9		987.	44. (+4.)	46
	355.	10.0	9		1153.	46. (+5.)	46
	935.	12.7	9		1403.	50. (+3.)	46
Cs	9.	~ 1.	39		Na Cl	76.	18. (+2.)
	170.	6.7	40	181.		19. (+2.)	46
	1260.	13.5(+4.)	41	192.		18. (+2.)	46
Fe	45.	5.	35	415.		24. (+5.)	46
	91.	7.4	35	556.		27. (+3.)	46
Fe ₃ O ₄	48.	4.7	42	914.	34. (+4.)	46	
	148.	5.5	42	1153.	42. (+5.)	46	
	515.	23.	42	1403.	47. (+3.)	46	
Hg	80.	~ 3.	43	Cd	7.	~ 10.	32
	940.	~ 7.	44		Cd Te	8.9	41.
	1395.	9. (+4.)	45	Cd Se		8.9	76.
Y	7.	10.	32		Cd S	8.9	92.

Matériau	Energie(eV)	Libre_parcours Å	Réf.	Matériau	Energie (eV)	Libre_parcours Å	Réf.
GeO ₂	234.	6.1	48	Sn	762.6	39.	55
	266.	6.8	48		1222.5	44.	55
					1168.0	9.0	23
CrOx	70.	4.3	49	TlCl	6.	200	56
	527.	14.	49				
	2024.	28.	49				
Se	5.	50.	51	Ge	1404	29 ± 4	57
	6.	40.	52		1400	29 ± 4	57
	10.	5. - 8.	52		1153	25 ± 3	57
					1137	26 ± 3	57
					1121	23 ± 3	57
					1114	22 ± 3	57
					920	22 ± 3	57
					554	17 ± 2	57
					355	12 ± 1	57
					350	12 ± 1	57
					203	8.9 ± 0.6	57
			192	8.6 ± 0.6	57		
			73	11 ± 1	57		
Sr	11.	5.	51				
Pb	71.	3.1	53				
Bi	5.6	24.5	54				
	8.6	10.4	54				
	12.6	6.0	54				

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - W.E. Spicer, Krolikowski,
Phys. Rev. B, 1 (1970) 478.
- 2 - P.W. Palmberg, T.N. Rhodin,
J. Appl. Phys., 39 (1968) 2425.
- 3 - M. Klasson, J. Hedman, A. Berndtsson, R. Nilsson, C. Nordling,
P. Melnik,
Physica Scripta, 5 (1972) 93.
- 4 - Brunner, Zogg,
J. Electron. Spectrosc., 5 (1974) 911.
- 5 - Y. Baer, P.F. Heden, J. Hedman, M. Klasson, C. Nordling,
Solid State Comm., 8 (1970) 1479.
- 6 - B.L. Henke,
Phys. Rev., A-6 (1972) 94.
- 7 - D.E. Eastman,
Proceed Phys. Electr. Conf., Anal. Chem., 45 (1973) 549 A.
- 8 - E.R. Jones, J.T. Mackinney, W.B. Webb,
Phys. Rev., 151 (1966) 476.
- 9 - M.P. Seah,
Surf. Sci., 32 (1972) 703.
- 10 - Jackson,
Surf. Sci., 36 (1973) 381.
- 11 - M. Sunjic, D. Sokcevic,
Solid State Comm., 15 (1974) 165.
- 12 - Faraday discussion, C.S., 60 (1975) 197.
- 13 - K. Siegbahn et al,
ESCA Atomic Molecular and Solid State Structure studied by
Means of Electron Spectroscopy (Almqvist and Wiksells, Uppsala
1967).
- 14 - F.L. Battye, J.G. Jenkin, J. Liesegang, R.C.G. Leckey,
Phys. Rev. B, 9 (1974) 2887.
- 15 - A. Barrie,
Chem. Phys. Letters, 19 (1973) 109.
- 16 - C.A. Calcott, E.T. Arakawa,
Phys. Rev. B, 11 (1975) 2750.
- 17 - W. Pong, R. Sumida, G. Moore,
Comm., (1970) 1869.

- 18 - T.F. Gesell, E.T. Arakawa,
Phys. Rev. Letters, 26 (1971) 377.
- 19 - J.C. Tracy,
J. Vac. Sci. Technol., 11 (1974) 280.
- 20 - C.J. Powell, R.J. Stein, P.B. Needham, J.R. et T.J. Driscoll,
Phys. Rev. B, 16 (1977) 1370.
- 21 - H. Kanter,
Phys. Rev. B, 1 (1970) 2357.
- 22 - Flitsch, Raider,
J. Vac. Sci. Technol., 12 (1975) 305.
- 23 - T. Hattori,
Proc. 7th Intern. Vac. Congr. and 3rd Intern. Conf. Solid
Surfaces (Vienna 1977) p. 2259.
- 24 - J.M. Hill, D.G. Royce et al,
Chem. Phys. Letters, 44 (1976) 225.
- 25 - Gobelli, Allen,
Phys. Rev., 127 (1962) 141.
- 26 - L. Wagner, W.E. Spicer,
Phys. Rev. Letters, 28 (1972) 1381.
- 27 - D.T. Pierce, W.E. Spicer,
Phys. Rev. B, 5 (1972) 3017.
- 28 - M.L. Tarng, G.K. Wehner,
J. Appl. Phys., 44 (1973) 1534.
- 29 - T.A. Carlson, G.E. Macguire,
J. Electr. Spectrosc., 1 (1972) 161.
- 30 - Jacobi, Hölzl,
Surf. Sci., 26 (1971) 54.
- 31 - R.G. Steinhard, J. Hudis, M.L. Perlmann,
Phys. Rev. B, 1972 (5) 1016.
- 32 - Eastman,
Solid State Comm, 8 (1970) 41.
- 33 - Eastmann,
Chapître 6, Techniques of Metals Research, VI
R.F. Brunsham,
Ed. Interscience (1972).
- 34 - Chang, Skinner,
Surf. Sci., 19 (1970) 283.
- 35 - Ridgway, Haneman,
Surf. Sci., 24 (1971) 451 et 26 (1971) 683.

- 36 - T.J. Chuang, K. Wandelt,
IBM Report RJ 2074 (1977), à publier.
- 37 - Krolikowski, W.E. Spicer,
Phys. Rev., 185 (1969) 882.
- 38 - M.P. Seah,
J. Phys., F3 (1973) 1538.
- 39 - Smith, Fisher,
Phys. Rev. B, 3 (1972) 3662.
- 40 - J. Vac. Sci. Technol., 10 (1973) 218.
- 41 - W.A. Fraser, J.V. Florio, W.N. Delgass, W.D. Robertson,
Surf. Sci., 36 (1973) 661.
- 42 - P.B. Needham, T.J. Driscoll,
J. Vac. Sci. Technol., 11 (1974) 278.
- 43 - Joyner, M.W. Roberts,
Trans. Faraday Soc. 69 (1973) 1242.
- 44 - C.R. Brundle, M.W. Roberts
non publié.
- 45 - C.R. Brundle, M.W. Roberts,
Chem. Phys. Letters, 18 (1973) 380.
- 46 - F.L. Battye, J. Liesegang, R.C.G. Leckey, J.G. Jenkin,
Phys. Rev. B, 13 (1976) 2646.
- 47 - Phys. Rev., 169 (1968) 650.
- 48 - C.J. Todd, R. Heckingbottom,
Phys. Letters, 42A (1973) 455.
- 49 - P.H. Holloway,
J. Vac. Sci. Technol., 12 (1975) 1418.
- 50 - Fuggle, Fabian et Watson,
Discussion Faraday Soc., 69 (1973) 1242.
- 51 - C.R. Helms, W.E. Spicer,
Appl. Phys. Letters, 21 (1972) 237.
- 52 - P. Nielsen,
Phys. Rev. B, 6 (1972) 3739.
- 53 - Biberian et Rhead,
J. Phys. F, Metal Physics 3 (1973) 675.
- 54 - R.L. Bendow, Z. Hurych,
Physics Letters, 60A (1977) 253.
- 55 - R.O. Ansell, T. Dickinson, A.F. Povey et P.M.A. Sherwood,
J. Electr. Spectrosc. 11 (1977) 301.
- 56 - S.F. Lin, W.E. Spicer,
Phys. Rev. B, 14 (1976) 4559.
- 57 - R.J. Stein,
Surf. Sci., 60 (1976) 436.

