



HAL
open science

Contributions aux études quantitatives par spectroscopies électroniques (EPES et XPS) : Applications aux surfaces nanostructurées

Mohamed Aymen Mahjoub

► **To cite this version:**

Mohamed Aymen Mahjoub. Contributions aux études quantitatives par spectroscopies électroniques (EPES et XPS) : Applications aux surfaces nanostructurées. Traitement des images [eess.IV]. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2016. Français. NNT : 2016CLF22666 . tel-01797241

HAL Id: tel-01797241

<https://theses.hal.science/tel-01797241>

Submitted on 22 May 2018

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.

UNIVERSITE BLAISE PASCAL-CLERMONT II

U.F.R. Sciences et Technologies

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

THESE

Présentée par

Mohamed Aymen MAHJOUB

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Physique des matériaux

Contribution aux études quantitatives par spectroscopies électroniques (EPES et XPS) : Applications aux surfaces nanostructurées

Soutenue publiquement le 19 janvier 2016, devant le jury :

M. D.A. Zeze	Rapporteur et examinateur
M. N. Pauly	Rapporteur et examinateur
Mme C. Robert-Goumet	Directrice de thèse
M. B. Gruzza	Examineur
M. M. Belhaj	Examineur
M. M. Petit	Examineur
M. G. Monier	Examineur

Préparée à l'Institut Pascal, UMR-CNRS (6602)

Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au sein de l'équipe « Surfaces et Interfaces », axe PHOTON de l'Institut Pascal, Unité Mixte de Recherche (UMR 6602) de l'Université Blaise Pascal et du CNRS, dirigé par M. Michel DHOME, Directeur de Recherche au CNRS.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à Madame Christine ROBERT-GOUMET, Maître de conférences HDR à l'université Blaise Pascal, pour la confiance qu'elle m'a apporté en acceptant de diriger mon travail de thèse et à mon encadrant Monsieur Guillaume Monier, Ingénieur de recherche à l'Institut Pascal qui a su me guider tout au long de ce travail. Ma reconnaissance pour leurs soutiens, disponibilités, encouragements et les précieux conseils qu'ils m'ont apportés.

Je remercie M. Dagou ZEZE, professeur de l'université de Durham, d'avoir accepté de juger mon travail en qualité de rapporteur et présidé mon jury de thèse. Je souhaite remercier également M. Nicolas PAULY, Assistant Professeur de l'école Polytechnique de Bruxelles d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail, Monsieur Mathieu PETIT, maître de conférence au CiNaM de Marseille, M. Mohamed BELHAJ, directeur de recherche de l'ONERA à Toulouse d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

J'exprime toute ma reconnaissance à M. Bernard GRUZZA, Professeur à l'université Blaise Pascal, non seulement pour avoir accepté de participer à mon jury mais également pour ces précieux conseils, sa disponibilité et nos discussions qui m'ont enrichi scientifiquement.

Il m'est également agréable de remercier M. Luc BIDEUX, président du département de physique, et aussi M. Philip HOGGAN pour son soutien inconditionné, tous deux membres de l'équipe.

Mes vifs remerciements s'adressent également à Françoise BOHAUD, Yamina ANDRE, Evelyne GIL et François REVERET ainsi qu'un grand merci à Anne-Marie GELINAUD, de M2ATECH de Clermont-Ferrand, pour les belles images MEB.

Je me dois également de remercier l'ensemble des thésards et post doc avec qui j'ai travaillé pendant ces trois ans : Geoffrey, Zhenning, Mohamed, Caroline, Katharina, Ali, Arslane, Hussein, Kaddour et Réda.

Je souhaite aussi remercier mes amis pour tous les bons moments partagés et le bonheur que vous m'avez apporté : Wahid, Wajdi, Wissem, Daniel, Tom, Roberto, Assfoura et Momo.

Je remercie tout particulièrement mon adorée, Sabrina, pour son soutien inconditionnel, son amour et surtout sa patience qui m'a donné l'énergie de réaliser ce travail. Je ferai de mon mieux pour t'accompagner et t'encourager dans la suite de ta thèse.

Pour finir, j'exprime toute ma gratitude à ma famille pour le soutien qu'elle m'a apporté, mes parents, mes frère Mohamed Ali, Riadh et Ramzi. Merci Riadh d'avoir effectué un long voyage pour me soutenir !

TABLE DES MATIERES

Introduction générale.....	9
Chapitre I : Dispositifs Expérimentaux & techniques d'analyses	12
Introduction	13
I-1. Dispositifs expérimentaux ultra-vide.....	13
I-1-1. Chambre d'introduction	14
I-1-2. Chambre de préparation	14
I-1-2-1. Canon à ion	15
I-1-2-2. Cellules d'évaporation	15
I-1-2-3. Porte échantillon chauffant	16
I-1-3. Chambre d'analyse	16
I-1-3-1. Analyseur d'électrons hémisphérique (HSA)	18
I-1-3-2. Détecteur d'électrons secondaires (SED)	18
I-1-3-3. Canon à électrons	18
I-1-3-4. Canon à électrons à balayage	19
I-1-3-5. Cage de Faraday.....	20
I-1-3-6. Source de rayons X	20
I-1-3-7. Source UV.....	21
I-1-4. Système de pompage et contrôle de vide	21
I-1-4-1. Pompe primaire	22
I-1-4-2. Pompe turbo-moléculaire	22
I-1-4-3. Pompe ionique	22
I-1-4-4. Contrôle du vide	23
I-2. Techniques d'analyse	23
I-2-1. Les spectroscopies électroniques	23
I-2-1-1. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	24
I-2-1-2. Spectroscopie Auger (AES).....	24
I-2-1-3. Spectroscopie du pic élastique EPES.....	26
I-2-1-3-1. Technique EPES	27
I-2-1-3-2. Détermination expérimentale du coefficient de réflexion élastique (η_e).....	29
I-2-2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	30

I-2-3. Microscopie à force atomique (AFM).....	30
1-3. Conclusion	32
Chapitre II : Simulation Monte-Carlo appliquée au cheminement des électrons dans la matière.....	33
Introduction	34
II-1. Simulation Monte-Carlo appliquée au cheminement des électrons dans la matière.....	35
II-1-1. Interactions électron – matière.....	35
II-1-1-1. Plasmons de surface	35
II-1-1-1-1. Plasmons de surface : formule de W.Werner.....	36
II-1-1-1-2. Plasmons de surface : formule de Chen	36
II-1-1-2. Chocs inélastiques	38
II-1-1-3. Chocs élastiques	39
II-1-2. Approche théorique de la diffusion élastique	41
II-2. Programme de simulation Monte-Carlo ‘MC2’	46
II-2-1. Générateur de nombres aléatoires	46
II-2-2. Algorithme du parcours des électrons dans la matière	47
II-2-3. Position des électrons dans la matière	49
II-2-4. Collection des électrons	51
II-2-5. Modélisation de la structure de l'échantillon	54
II-3. Résultats des simulations Monte-Carlo.....	56
II-3-1. Le coefficient de réflexion élastique (η_e)	56
II-3-1-1. Choix du nombre d'électrons incidents optimal pour la simulation avec un HSA.	56
II-3-1-2. Paramètres influençant le coefficient de réflexion élastique $\eta_e(\%)$	58
II-3-2-Suivi des électrons dans la matière.....	61
II-3-2-1. La résolution en profondeur	61
II-3-2-2. Résolution latérale	64
II-3-2-3. Distribution Angulaire 3D.....	66
II-3-3. Le libre parcours moyen inélastique des électrons (IMPF- λ_i).....	69
II-3-4. Etude des surfaces complexes	69
III-4. Conclusion	72
Chapitre III : Etudes quantitatives : Nouvelle méthode de détermination de la fonction de correction d'un analyseur hémisphérique	73
Introduction	74
III-1- Etude comparative du coefficient de réflexion élastique η_e^{hsa} théorique et expérimental .	75

III-1-1- Préparation des échantillons	75
III-1-1-1- Nettoyage chimique	75
III-1-1-2- Bombardement ionique	78
III-1-2- Mesure du coefficient de réflexion élastique en fonction de l'énergie primaire E_p	80
III-1-3 Comparaison entre coefficient de réflexion élastique théorique et expérimental	81
III-2- Analyseur d'électrons hémisphérique (HSA)	85
III-2-1- Design de l'analyseur hémisphérique (HSA).....	85
III-2-2-1- Optique d'entrée.....	86
III-2-2-2- Hémisphères concentriques.....	87
III-2-2-3- Système d'amplification	90
III-2-3- Modélisation Optique (Loi d'Helmholtz-Lagrange)	91
III-3- Détermination d'une nouvelle fonction de correction $F_C(E_K)$	93
III-3-1- Etat de l'art des méthodes de détermination de la fonction de correction	94
III-3-1-1- Méthode classique	94
III-3-1-2- 2 ^{ème} Méthode de Cross	95
III-3-1-3- 3 ^{ème} Méthode de Zommer	97
III-3-1-4- Discussion sur ces trois méthodes	99
III-3-2- Nouvelle méthode de détermination de la fonction de correction basée sur les images élastiques	100
III-3-2-1- Détermination de l'aire d'analyse $A(E_K)$	101
III-3-2-1-1 Réalisation des images élastiques	101
III-3-2-1-2 Traitement d'image et calcul de l'aire d'analyse $A(E_K)$	104
III-3-2-1-2 Aire d'analyse $A(E_K)$	107
III-3-2-3 Détermination de la fonction de transmission.....	110
III-3-2-3-1 Mesure du grossissement linéaire	110
III-3-2-3-2 Angle à l'entrée de l'analyseur α_3	111
III-3-2-3-3 Angle à l'entrée de l'analyseur α_1 et fonction de transmission.....	114
III-3-2-3- Conclusion sur la nouvelle méthode	117
III-4 Efficacité de la fonction de correction $F_C(E_K)$ pour des études quantitatives en spectroscopie électronique	118
III-4-1 Utilisation de $F_{CIP}(E_K)$ en spectroscopie XPS	118
III-4-1-1 Influence de l'aire d'analyse sur les mesures XPS.....	120
III-4-1-2 Comparaison des résultats obtenus avec les fonctions de correction F_{CIP} et F_{COM}	122
III-4-2 Application de la fonction de correction F_C aux calculs EPES	124

III-5 Conclusion	126
Chapitre IV : Etudes quantitatives : utilisation combinée des techniques XPS et MM-EPES pour la caractérisation in situ de la nano-structuration des surfaces	127
Introduction	128
IV-1- Etat de l'art	129
IV-1-1- Spectroscopie de photoélectrons X résolue en angle (ARXPS).....	130
IV-1-2- Méthodes basées sur les simulations informatiques	131
IV-1-2-1- QUASES	131
IV-1-2-1- SESSA	133
IV-2- Nouvelle méthode de caractérisation <i>in situ</i> de films ultra-minces	133
IV-3-1- Modélisation des signaux XPS	134
IV-3-1- Modélisation des signaux MM-EPES	136
IV-3- Etude des premiers stades de la croissance d'un film d'or sur SiO ₂ /Si.....	137
IV-3-1- Préparation des échantillons	137
IV-3-2- Détermination de la composition et de l'épaisseur de la couche d'oxyde natif	138
IV-3-3- Application de la méthode XPS&MM-EPES	139
IV-3-4- Validation des résultats obtenus avec la méthode XPS&MM-EPES	144
IV-4- Conclusion.....	147
Chapitre V : Microscopie à électrons élastique (MM-EPEM)	149
Introduction	150
V-1. Microscopie MM-EPEM	151
V-2. Mise au point de la technique MM-EPEM dans le bâti UHV	155
V-2-1. Préparation de structures tests	155
V-2-2. Premières images MM-EPEM.....	156
V-2-3. Optimisation des paramètres d'acquisition de l'imagerie MM-EPEM	158
V-2-3-1. Mode de grossissement du HSA	158
V-2-3-2. Résolution.....	159
V-2-3-3. Temps d'acquisition	160
V-3. Mise en œuvre de l'imagerie MM-EPEM pour l'étude des surfaces : exemple du dépôt d'or	162
V-3-1. Etude qualitative : cartographie chimique	162
V-3-2. Etude quantitative : organisation de la surface	165
V-4. Conclusion	169
V-4-1. Conclusion générale et perspectives	171

Références	175
Annexe	183

Introduction générale

Wolfgang Pauli, prix Nobel 1945 a dit un jour « Dieu créa la matière et le diable, la surface ». La surface représente peu de matière, mais c'est elle qui conditionne le comportement des matériaux. De ce fait provient la grande importance des spectroscopies électroniques puisqu'elles sont les outils les plus utilisées pour l'étude des surfaces et des interfaces. Ces techniques sont employées majoritairement pour l'analyse qualitative de la surface en identifiant les éléments présents ou l'étude de la structure électronique des matériaux. Cependant, ces analyses uniquement qualitatives restent insuffisantes pour déchiffrer tous les mystères de la surface. Ainsi, durant les deux dernières décennies, beaucoup de travaux ont été menés afin de développer l'aspect quantitatif. Ces études quantitatives permettent de déterminer la composition chimique, la morphologie ou de l'organisation de la surface.

Dans cette optique, nous nous sommes intéressés au cours ce travail à mettre en place de nouvelles méthodes basées sur les spectroscopies électroniques, permettant l'obtention d'informations quantitatives fines. Pour cela, deux techniques ont été utilisées, la spectroscopie de photoélectrons XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) et la spectroscopie du pic élastique EPES (Elastic Peak Electron Spectroscopy). Toutefois, pour bien exploiter les mesures expérimentales, celles-ci doivent être associées à des modélisations théoriques. Ainsi, une simulation Monte-Carlo décrivant le cheminement des électrons dans la matière appelée MC2 et développée par Bernard Gruzza sera largement utilisée.

Pour la réalisation de telles études spectroscopiques, des conditions ultra-vides sont nécessaires. Le premier chapitre de ce mémoire présentera le bâti ultra-vide utilisé pour la réalisation et l'analyse des surfaces *in-situ*. Ce chapitre sera également consacré à la présentation des techniques d'analyse de surface *ex-situ* complémentaires utilisées pour la validation des résultats d'analyses spectroscopiques.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons le programme MC2 codé en C++ permettant le suivi du parcours des électrons dans la matière ainsi que la détermination du coefficient de réflexion élastique η_e . Dans un premier temps, les phénomènes mis en jeu dans ce programme tels que la diffusion élastique, l'interaction électron-matière et les plasmons de surface seront décrits. Ensuite, nous exposerons les multiples données que le MC2 permet d'obtenir telles que : la distribution angulaire des électrons réfléchis élastiquement, la résolution latérale et en profondeur et, plus particulièrement le coefficient η_e .

Le chapitre 3 et le chapitre 4 seront dédiés à l'analyse quantitative par spectroscopies XPS et EPES dans le bâti UHV à disposition accueillant un analyseur hémisphérique HSA. Nous verrons dans un premier temps le fort désaccord entre la théorie et l'expérience sur les résultats EPES causé par une mauvaise définition de la fonction de correction du HSA. Ainsi, le chapitre 3 sera dédié à l'étude de l'analyseur hémisphérique utilisé et notamment à la détermination de sa fonction de correction, paramètre indispensable pour toutes études quantitatives.

Suite à cette calibration du HSA, une nouvelle méthode d'analyse *in-situ* basée sur l'utilisation combinée des techniques XPS et EPES sera mise en place, permettant l'étude précise de la nano-structuration de films ultra-minces. Le chapitre 4 sera ainsi consacré à la description théorique de cette méthode, à la présentation de l'étendue de ses possibilités et de ses limites vis-à-vis des techniques d'analyses existantes.

Dans le chapitre 5, nous présenterons une nouvelle technique d'imagerie appelée MM-EPeM (Multi-Mode Elastic Peak Electron Microscopy) dérivée de la technique EPES. Nous décrirons la méthodologie d'utilisation de cette technique pour l'étude des surfaces, ainsi que les différentes étapes de mise au point de cette technique dans le bâti UHV. Ensuite nous présenterons la mise en œuvre de l'imagerie MM-EPeM pour l'étude de dépôts d'or et les perspectives d'évolutions possibles de cette technique.

Chapitre I : Dispositifs expérimentaux & techniques d'analyses

Introduction

Lors d'analyse par spectroscopies électroniques ou techniques microscopiques associées (imagerie Auger et XPS), la collection des électrons émis par un échantillon nécessite un vide très poussé de l'ordre de 10^{-8} Pa. Pour atteindre de tels seuils de pression un bâti ultra-vide équipé de différents étages de pompage est indispensable. Ainsi, la première partie de ce chapitre sera consacrée à une description détaillée du bâti ultra-vide utilisé dans mes travaux de thèse.

Dans une deuxième partie, les techniques d'analyse de surface utilisées pour mener les différentes études seront décrites. En effet, la combinaison de plusieurs techniques d'analyses est indispensable pour retirer le maximum d'information des structures élaborées. Ainsi, les deux techniques de spectroscopie électronique les plus utilisés au cours de ce travail ont été : XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) et plus particulièrement la technique EPES (Elastic Peak Electron Spectroscopy) qui a été à la base de cette thèse. De plus, d'autres techniques d'analyse telles que le microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope à force atomique (AFM) ont été utilisés.

I-1. Dispositifs expérimentaux ultra-vide

Le bâti ultravide utilisé durant cette thèse a été construit localement par l'équipe « Surfaces et Interfaces » de l'Institut Pascal. La conception et la construction de ce bâti ont été réalisées par G.Monier [1]. Ce bâti ultra vide permet d'effectuer une analyse *in situ* des hétérostructures réalisées. C'est-à-dire que l'échantillon reste dans des conditions ultravide tout au long des processus d'élaboration et d'analyse. Pour cela, le bâti comporte trois chambres : une chambre d'introduction, une chambre de préparation et une chambre d'analyse. Ces trois chambres sont isolées par des vannes ce qui les rendent indépendantes les unes des autres. Le déplacement des échantillons est assuré par une canne de transfert.

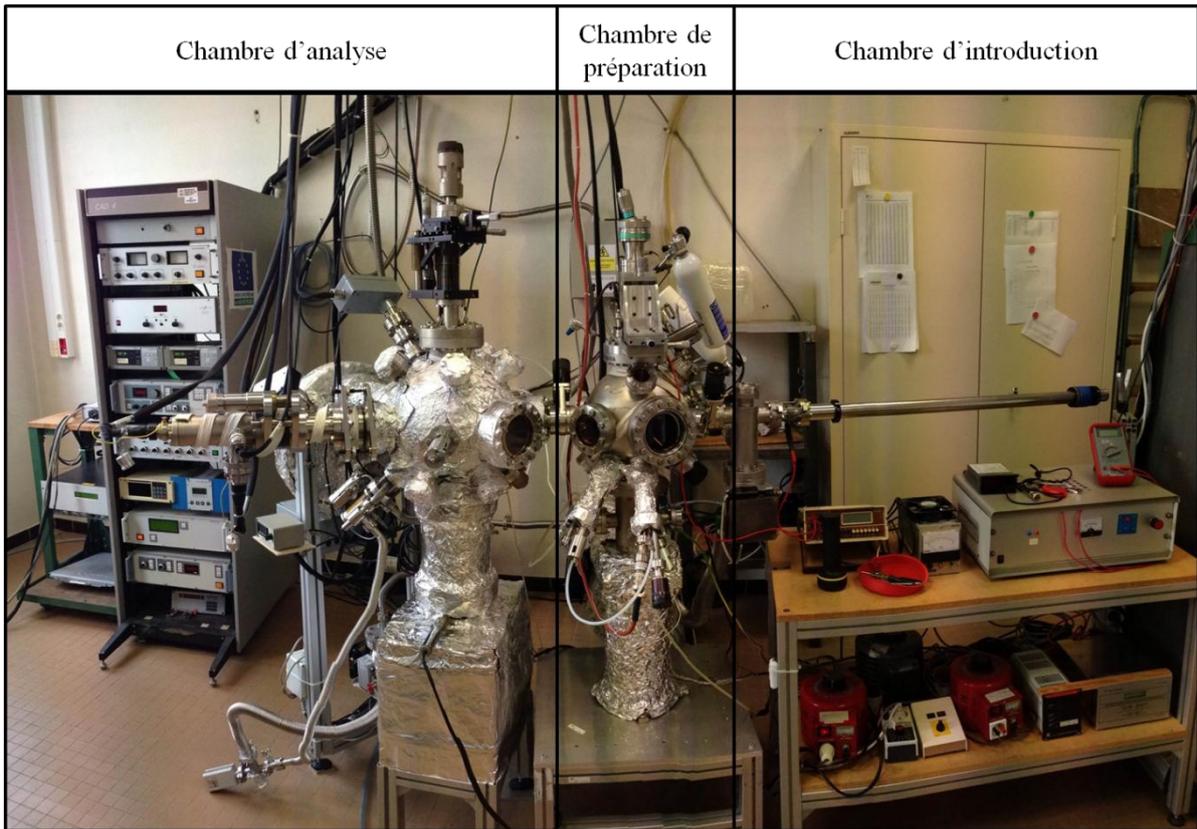


Figure I-1 : photographie de l'ensemble du bâti ultravide

I-1-1. Chambre d'introduction

La chambre d'introduction permet une introduction rapide des échantillons sans mise à l'air de l'ensemble du bâti ultra-vide. Elle est placée entre la chambre de préparation et la canne de transfert permettant l'acheminement des échantillons dans les différentes parties du bâti. De plus, elle possède un volume réduit et est connectée à une pompe turbo moléculaire pour une descente rapide en pression (environ 30 min pour atteindre 10^{-5} Pa).

I-1-2. Chambre de préparation

Cette chambre assure le nettoyage et la structuration de la surface des échantillons grâce à différents appareils : canon à ions, cellules d'évaporation et porte échantillon chauffant.

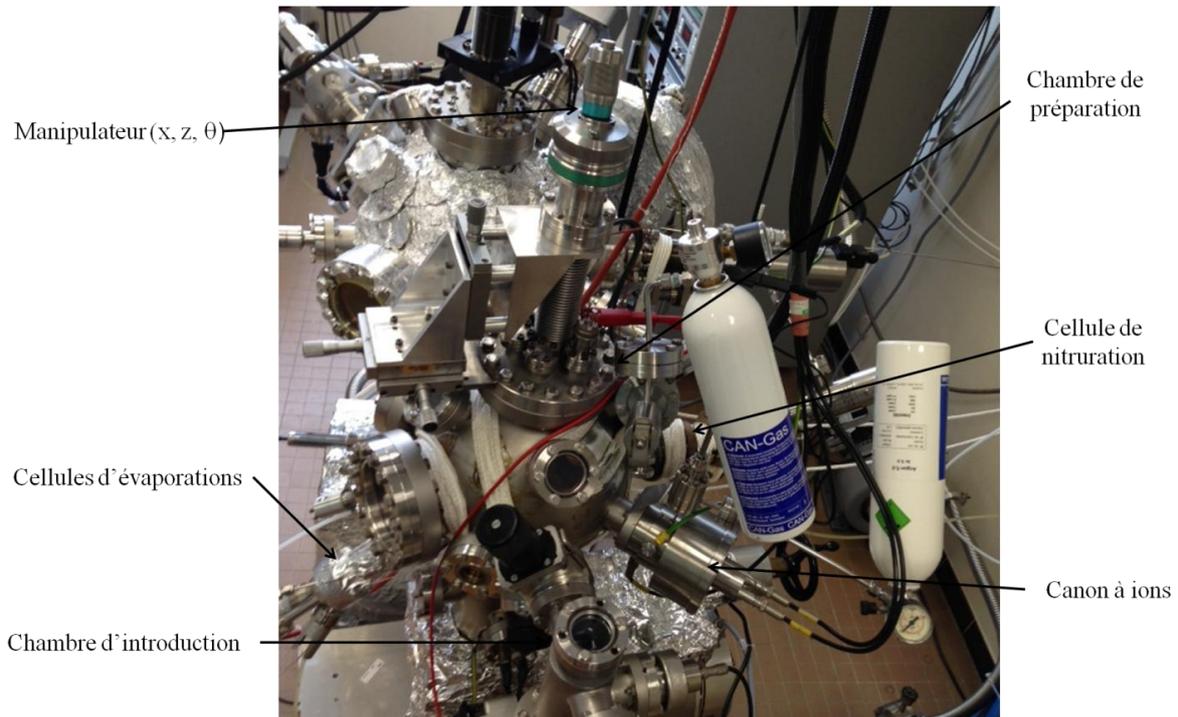


Figure I-2 : photographie des chambres d'introduction et de préparation

I-1-2-1. Canon à ions

Le canon à ions est de marque Start Spellman AG5000. Il permet le nettoyage ou la gravure des échantillons par bombardement d'ions argon Ar^+ .

L'introduction en continu du gaz argon ultra-pur est réalisée par l'intermédiaire d'une vanne micro-fuite. Des ions positifs sont alors créés par décharge à l'intérieur de la cellule. Ces ions sont confinés par un champ magnétique et sont ensuite accélérés à travers l'ouverture de l'extracteur. Une lentille permet de focaliser ou dé-focaliser le flux des ions vers la surface à étudier. L'excès de gaz est pompé dans la chambre de préparation qui reste à une pression comprise entre 5×10^{-8} et 2×10^{-6} Pa pendant l'utilisation du canon à ions.

I-1-2-2. Cellules d'évaporation

La chambre de préparation contient trois cellules d'évaporation permettant le dépôt d'or, de nickel et de gallium. Le principe de fonctionnement est le même pour ces trois cellules. Par effet Joule, un creuset entouré d'un filament incandescent et contenant le matériau à déposer est chauffé jusqu'à vaporisation. Le dépôt s'effectue dans l'axe de la cellule.

Un thermocouple, relié à un régulateur et situé sur le creuset, permet de contrôler la température d'évaporation. De plus, un cache cylindrique et un serpentín d'eau entourent le creuset afin d'éviter un rayonnement chauffant dans l'enceinte. Un trou est percé dans le cache cylindrique, ce qui permet le contrôle de la direction d'évaporation.

I-1-2-3. Porte échantillon chauffant

Le chauffage de l'échantillon est nécessaire pour certaines études. Le porte-échantillon est doté d'un système de chauffage permettant d'atteindre une température de 650°. Il est composé de deux parties. Une partie mobile en molybdène sur laquelle est placé l'échantillon. L'autre partie fixée sur un manipulateur composée d'une glissière en acier inoxydable amagnétique et d'un bloc de céramique dans lequel serpente un filament de tantale assurant le chauffage. Le manipulateur solidaire du bâti ultra-vide permet la rotation et la translation verticale de l'échantillon.

Le contrôle de la température est assuré par un thermocouple de type K placé sur la glissière le plus près possible de l'échantillon. Cependant une différence de température entre cette mesure et la température de l'échantillon a été mise en évidence grâce à un pyromètre optique (plage de mesure 50 à 450 °C). Afin de remédier à cela, une calibration de la température de l'échantillon a été réalisée en relevant simultanément les températures du thermocouple placé sur la glissière et d'un thermocouple situé à la place de l'échantillon. Cette calibration a permis d'établir la relation suivante (exprimée en degrés Celsius) valable entre 200 et 650 °C :

$$T = 1.3 \times T_{mesurée} \quad (I.1)$$

I-1-3. Chambre d'analyse

Cette chambre est composée de divers appareils d'analyse : un analyseur hémisphérique d'électrons (HSA), une source de rayons X, une source UV, un canon à électrons, un canon à électrons à balayage, un détecteur d'électrons secondaires (Secondary Electrons Detector (SED)) et une cage de Faraday. Avec ces appareils, différentes spectroscopies électroniques peuvent être mises en œuvre telles que l'XPS, l'AES, l'EPES ou la microscopie des électrons Auger (Scan Auger microscopy (SAM) et la microscopie MM-EPEM (Multi Mode Elastic Peak Electron Microscopy) qui est l'un des défis de cette thèse.

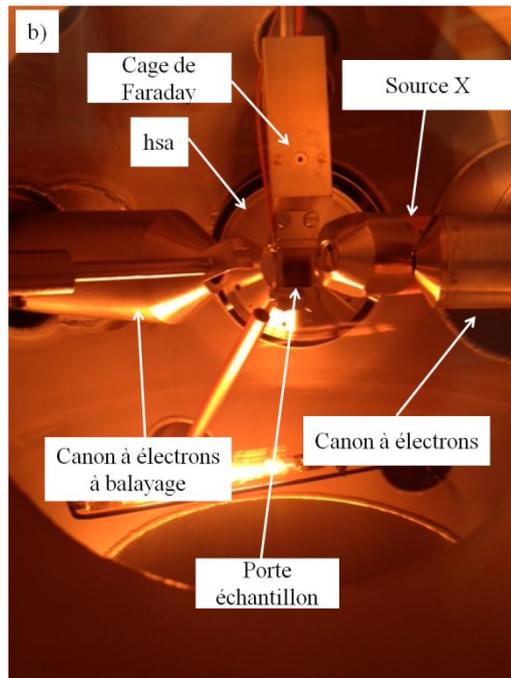
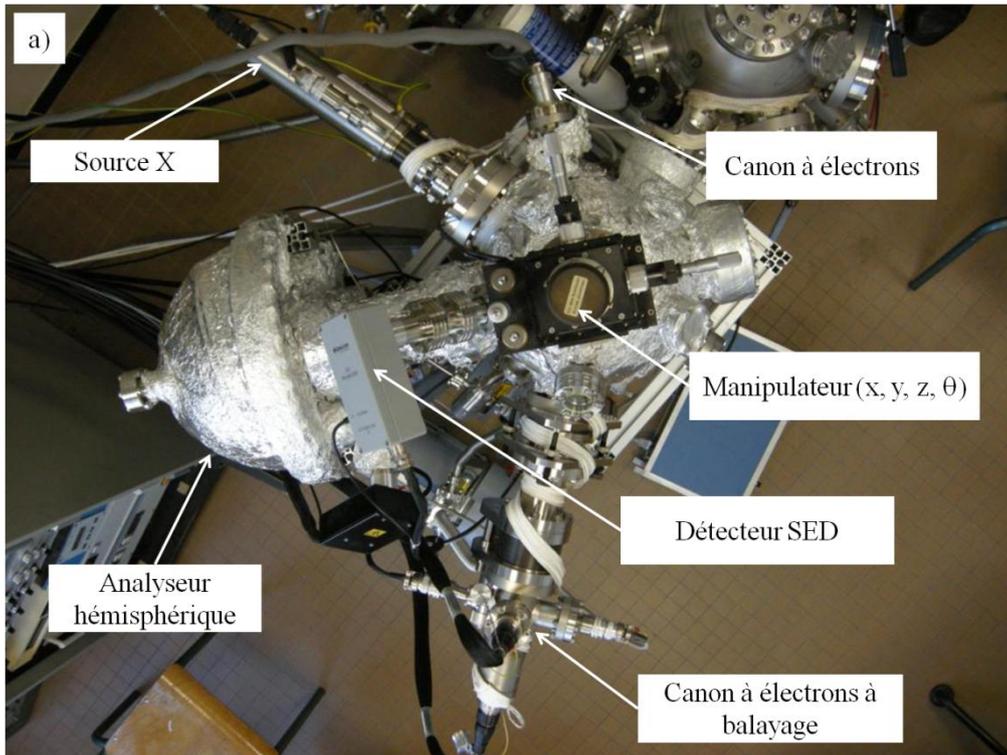


Figure I.3 : Photographie de la chambre de préparation. a) de l'extérieur. b) de l'intérieur

I-1-3-1. Analyseur d'électrons hémisphérique (HSA)

Différents types d'analyseur sont utilisés pour des études en spectroscopie électronique, par exemple l'analyseur à champ retardateur (RFA), l'analyseur à miroir cylindriques (CMA) et l'analyseur hémisphérique (HSA). Ce dernier équipe notre bâti ultra-vide.

Les avantages du HSA sont principalement : la grande résolution (faible largeur instrumentale) pouvant atteindre 10 meV sur une large plage d'énergie (0 à 2000 eV), et la possibilité de faire une étude angulaire du fait de son faible angle solide de collection.

Le modèle de notre analyseur est EA 125 de marque Omicron [2], c'est un analyseur hémisphérique électrostatique de 250 mm de diamètre composé de lentilles d'entrée, de deux hémisphères concentriques, et d'un système de comptage situé en sortie de l'analyseur. Cet analyseur sera étudié de façon très détaillée dans le chapitre III.

I-1-3-2. Détecteur d'électrons secondaires (SED)

Le détecteur « SED » permet de faciliter les réglages et d'obtenir les meilleures conditions d'utilisation du canon à balayage. Il assure la détection des électrons produits par le bombardement d'un échantillon avec un faisceau électronique focalisé. Le signal produit par ces électrons est multiplié grâce à un multiplicateur d'électrons (channeltron[®]). L'utilisation de ce système couplé avec l'unité de commande de balayage du canon électronique permet de fournir des images de l'échantillon. En outre, en changeant la polarité de la grille d'entrée du détecteur, nous pouvons obtenir des images d'électrons secondaires ou d'électrons rétrodiffusés.

I-1-3-3. Canon à électrons

Le canon à électrons équipant la chambre d'analyse est un modèle Omicron (250/406). Il permet d'effectuer des analyses de spectroscopie des électrons Auger (AES), de spectroscopie électronique du pic élastique (EPES) et de spectroscopie de pertes d'énergie (EELS). Il est constitué d'un filament en tungstène chauffé par effet Joule, d'une cathode (cylindre Wehnelt) polarisée négativement par rapport au filament et d'une anode polarisée positivement. Les électrons sont attirés vers l'anode et l'énergie du faisceau est égale à la différence de potentiel entre l'anode et la cathode. Ensuite, un système de lentilles permet de focaliser les électrons sur l'échantillon à analyser. L'énergie des électrons émis par ce canon peut varier de 0 à 5 keV.

I-1-3-4. Canon à électrons à balayage

Le canon électronique à balayage de notre bâti est de modèle EK-12-M de marque STAIB. Ce canon avec son module de contrôle est un système électronique optique précis conçu pour obtenir un faisceau d'électrons d'un diamètre de l'ordre du micromètre. Ce faisceau peut balayer la surface d'un échantillon afin d'effectuer soit de la microscopie électronique à balayage (MEB) soit de la microscopie Auger (SAM).

Ce canon a été utilisé dans mes travaux de thèse pour la mise au point de la nouvelle technique d'imagerie élastique MM-EPEM (Multi Mode-Electron Peak Elastic Microscopy).

Le canon EK-12-M contient un système de lentilles multiples qui est utilisé pour contrôler le courant et la taille du spot du faisceau. Le système optique est constitué d'une source d'électrons, de deux lentilles condensatrices et d'une lentille objectif. En modulant la tension d'excitation des lentilles condensatrices, un large éventail de courant et de taille de faisceau peut être obtenu.

D'autre part, la conception de ce canon permet d'assurer la précision de guidage du faisceau à travers les différents systèmes de lentilles (Figure I.4). Deux étages de guidage et un système octopôle sont utilisés pour obtenir un réglage fin de la trajectoire des électrons. De ce fait, le système peut être utilisé sur une large gamme d'énergies de faisceau sans réajustements fastidieux.

La colonne optique est conçue pour accorder une large gamme de distances de travail (distance entre la sortie du canon et l'échantillon). Cependant, la meilleure résolution spatiale est obtenue pour une distance de travail de 12 mm, la résolution diminue lentement avec l'augmentation de cette distance.

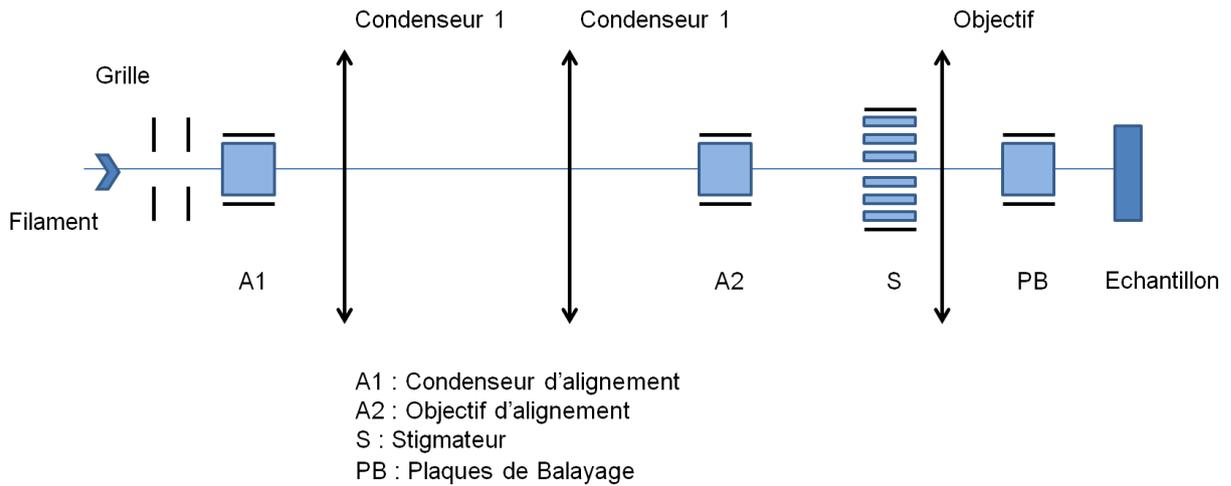


Figure I-4 : Schéma du canon à électrons à balayage

I-1-3-5. Cage de Faraday

La cage Faraday utilisée est de marque Kimball et est reliée à un pico-ampèremètre KE Developments. Elle est constituée d'un cylindre creux muni d'une petite ouverture permettant l'entrée et le piégeage des électrons, ce qui crée un courant correspondant à l'intensité du faisceau électronique du canon à électrons. La mesure de cette intensité est primordiale afin de normaliser les résultats que ce soit en spectroscopie EPES ou AES.

I-1-3-6. Source de rayons X

Généralement les rayons X sont produits soit par des tubes à rayons X que nous allons décrire ci-dessous, soit par un rayonnement synchrotron d'énergie variable comprise entre 40 et 15000 eV.

La source à rayons X équipant notre bâti est de modèle DAR 400 et de marque Omicron. Des électrons émis par un filament incandescent sont accélérés par une différence de potentiel de 15kV entre le filament et l'anode. Ces électrons ionisent les atomes de l'anode qui émettent alors un rayonnement X caractéristique du matériau dont elle est constituée. Notre source comporte deux types d'anode associés à deux filaments, l'une est en magnésium et l'autre en aluminium.

Les anodes sont refroidies par un système constitué d'un premier circuit d'eau désionisée, très peu conductrice (résistance de l'ordre de $10^8 \Omega$) évitant ainsi les pertes de courant. Ce système est lui-même refroidi par un second circuit d'eau courante constitué d'un serpentin en cuivre.

I-1-3-7. Source UV

Notre chambre d'analyse est également équipée d'une source ultra-violet UVS 10/35 de marque SPECS. Cette source permet de réaliser des mesures UPS. Un gaz est introduit par une vanne micro-fuite dans une cavité dans laquelle se produit une décharge (de l'ordre de quelques mA) due à une différence de potentielle de 1500V. Un capillaire de 1.3 mm de diamètre directement relié à cette cavité guide le rayonnement émis jusqu'à l'échantillon à analyser. Ce système « sans fenêtre » permet ainsi d'obtenir un rayonnement intense sur l'échantillon.

La source UV est reliée à un système de pompage différentiel qui maintient les conditions ultravide dans la chambre d'analyse. Le refroidissement de la source est assuré par un ventilateur à fin de maintenir des conditions d'utilisation stables. Ce système de mesure peut être utilisée avec une grande variété de gaz (He, Ne, Ar, Kr, Xe, H, etc.) permettant ainsi d'obtenir une large gamme d'énergies d'excitation.

I-1-4. Système de pompage et contrôle de vide

Pour assurer l'ultravide dans le bâti, il est nécessaire de coupler plusieurs types de pompes ayant chacune différentes plages d'utilisation (figure I-5).

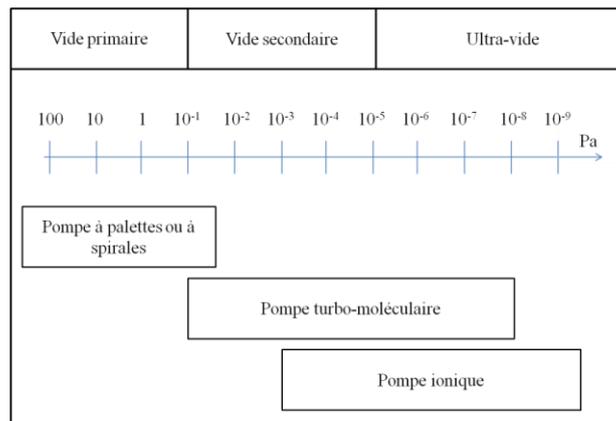


Figure I-5 : Plages d'utilisation des différentes pompes

I-1-4-1. Pompe primaire

Deux pompes interviennent pour atteindre un vide primaire avec une pression allant jusqu'à 10^{-1} Pa: la pompe sèche à spirale et la pompe à palettes (vitesse de pompage de $5 \text{ m}^3/\text{h}$). Cette dernière pompe est équipée d'un filtre à zéolithes placé entre elle et l'enceinte de façon à prévenir toutes remontées intempestives d'huile dans l'enceinte.

I-1-4-2. Pompe turbo-moléculaire

La pompe turbo-moléculaire est utilisée pour atteindre un vide secondaire avec une pression d'environ 10^{-5} Pa. Ce type de pompe est constitué d'un rotor comportant différents étages de roues à ailettes tournant à grande vitesse (de l'ordre de plusieurs dizaines de milliers de tours/min) et d'un stator comprenant une succession de couronnes défectrices. Les molécules gazeuses sont ainsi entraînées vers le système de refoulement qui est assuré par la pompe primaire.

La pompe est couplée à un système d'étuvage qui intervient dans la création du vide secondaire suite à une remise à l'air. En effet, après l'atteinte d'une pression de 10^{-3} Pa, un étuvage est réalisé grâce à différents systèmes de chauffage (rubans chauffant, lampe UV) amenant l'enceinte à une température d'environ 100°C . Cela permet d'améliorer le vide dans l'enceinte en désorbant les particules gazeuses des parois. Afin d'homogénéiser le chauffage, l'ensemble de l'enceinte est recouvert de papier d'aluminium.

Notre bâti est équipé de deux pompes turbo-moléculaire : une pompe connectée à la chambre d'introduction servant quotidiennement à l'obtention d'un vide secondaire (environ 10^{-5} Pa) lors de l'introduction des échantillons et une autre pompe beaucoup plus puissante connectée à la chambre de préparation permettant d'obtenir un vide de l'ordre de 10^{-8} Pa.

I-1-4-3. Pompe ionique

L'ultra-vide (10^{-6} - 10^{-9} Pa) est obtenu grâce à une pompe ionique. Le principe de cette pompe consiste à ioniser les particules libres de l'enceinte par une haute tension. Ces particules ionisées sont projetées et adsorbées sur des plaques en titane grâce à un champ magnétique induit par des aimants. La pompe ionique peut être régénérée par chauffage pendant l'étuvage de l'enceinte afin de désorber les particules accumulées sur les plaques de titane.

I-1-4-4. Contrôle du vide

Le contrôle du vide dans les enceintes au cours des étapes de pompage est réalisé par différents types de jauges selon la gamme de pression atteinte. Les plus couramment utilisées sont la jauge Bayard-Alpert et la jauge Penning (ou jauge à cathode froide) :

Jauge Bayard-Alpert : comporte un filament, une grille et un collecteur. Le filament incandescent émet des électrons qui sont attirés par une grille (polarisée positivement par rapport au filament). La majorité des électrons émis traversent la grille et certains d'entre eux ionisent par chocs les molécules de gaz résiduels dans l'espace grille-collecteur. Les ions positifs ainsi créés sont captés par le collecteur qui est polarisé négativement, nous obtenons ainsi un courant dont l'intensité est proportionnelle au nombre de molécules ionisées, donc à la pression. La jauge Bayard-Alpert est un modèle élaboré pour permettre la mesure de pressions de 10^{-4} à 10^{-9} Pa, elle est actuellement la jauge à ionisation la plus utilisée.

Jauge Penning ou jauge à cathode froide : utilisée pour mesurer un vide secondaire (10^{-1} - 10^{-5} Pa). Elle est constituée d'une anode située entre deux cathodes et placée dans un champ magnétique produit par un aimant permanent. Les électrons émis par la cathode (émission froide) par l'intermédiaire d'une haute tension ionisent les particules gazeuses qui sous l'effet du champ magnétique sont déviées et collectées par l'anode. Comme dans la jauge Bayard-Alpert, le courant mesuré est fonction de la pression.

I-2. Techniques d'analyse

I-2-1. Les spectroscopies électroniques

Les spectroscopies électroniques consistent à exciter la matière et à analyser les électrons émis qui ont subi des interactions soit élastiques soit inélastiques.

Deux sources d'excitation sont le plus communément utilisées : l'excitation au moyen d'un faisceau d'électrons focalisé sur la surface ou l'excitation par un rayonnement de photons X. Ces excitations provoquent l'ionisation du substrat et par conséquent l'émission d'électrons. D'autres électrons peuvent également être émis par des phénomènes de relaxation au sein du matériau, ils sont appelés électrons secondaires. Ces méthodes d'analyse sont la plupart du temps non destructives.

I-2-1-1. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons a été développée par K. Siegbahn, physicien suédois, prix Nobel de physique en 1981 [3]. Cette technique est basée sur la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés d'un échantillon. Cette technique s'intéresse aux électrons internes des niveaux de cœur, fortement liés, qui nécessitent l'interaction de photons d'énergie supérieure à 100 eV : domaine des X mous, pour être émis. Cette spectroscopie est couramment appelée XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) et l'ordre de grandeur de l'énergie des photons X utilisés communément comme source d'excitation est de 1486.6 eV pour l'émission $K\alpha$ de Al et 1253.6 eV pour l'émission $K\alpha$ de Mg. Egalement sont créés des électrons Auger que nous décrirons ci-après.

Le spectre en énergie de ces photoélectrons comporte des raies dont l'interprétation permet d'accéder : [4,5]

- aux constituants d'un matériau par reconnaissance du spectre des énergies de liaison des électrons de cœur qui sont spécifiques d'un atome.

- à l'environnement chimique d'un élément. L'énergie du photoélectron d'un élément donné dépend de son environnement chimique. En effet, elle est déterminée par l'interaction de Coulomb avec les autres électrons et par le potentiel attractif du noyau. Tout changement chimique de l'environnement de cet élément induira une redistribution spatiale des charges électroniques de valence et la création d'un potentiel différent pour l'électron considéré entraînant le changement de son énergie de liaison. Ainsi, la mesure du déplacement d'un pic (communément appelé déplacement chimique) apporte des informations sur les états de liaison à la surface d'un substrat.

- à une analyse quantitative des atomes présents sur la surface. L'intensité ou la surface du pic de photoélectrons, correspondant à un élément donné, est proportionnelle à la concentration de cet élément.

I-2-1-2. Spectroscopie Auger (AES)

En 1923, P. Auger (1899-1993), physicien français a découvert l'effet qui porte son nom. Ce phénomène repose sur un processus de désexcitation des atomes appelé émission ou effet Auger [6,7].

L'effet Auger est une propriété intrinsèque de l'atome ionisé : c'est un processus à trois électrons. Un électron incident peut créer un trou sur une couche interne K d'un atome qui devient un ion fortement instable. Ce trou est alors comblé par un électron d'un niveau supérieur L. Simultanément, du fait de la différence d'énergie $E_L - E_K$, il apparaît un excès d'énergie. Pour compenser cet excès, il peut y avoir éjection d'un électron d'un troisième niveau M. Cet électron secondaire résultant de la désexcitation de l'atome ionisé est appelé électron Auger. La figure I-6 schématise ce processus.

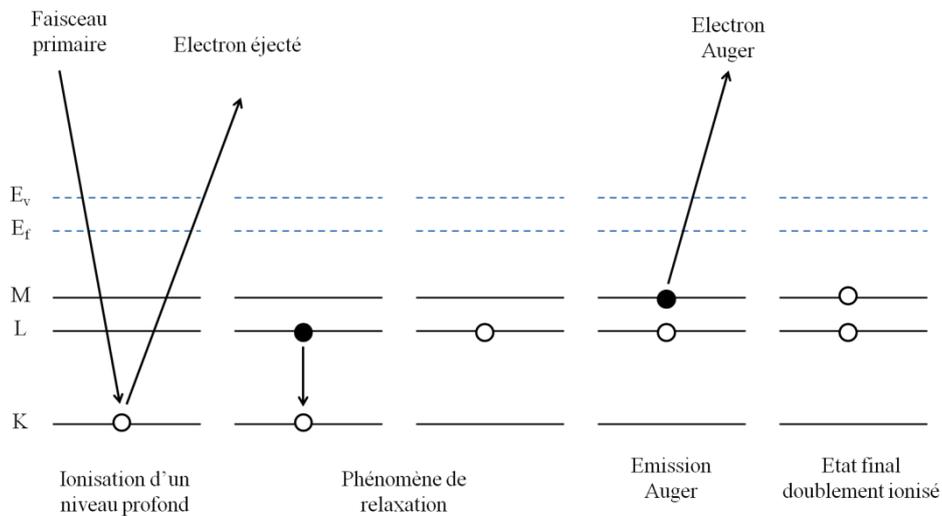


Figure I-6 : Schéma de principe de l'émission Auger

L'énergie cinétique de l'électron Auger est caractéristique de l'atome émetteur. En première approximation, elle peut s'écrire : $E_{KLM} = E_K - E_L - E_M - e_A$. e_A est une correction tenant compte du réajustement des interactions Coulombiennes dues à l'ionisation de l'atome émetteur. En utilisant la formule de Chang et Jenkins [8], l'énergie de liaison effective pour un niveau doublement ionisé est égale à la valeur moyenne des énergies de liaison correspondant aux éléments de numéro atomique Z et Z+1. L'équation devient alors :

$$E_{KLM} = E_K - 1/2(E_L(Z) + E_L(Z+1)) - 1/2(E_M(Z) + E_M(Z+1)) \quad (I.2)$$

Une modification de l'environnement chimique de l'atome émetteur entraîne un déplacement en énergie des électrons Auger ou une modification de la forme du pic Auger. Les électrons Auger proviennent essentiellement des atomes des couches les plus superficielles de l'échantillon. En effet, pour la gamme des énergies cinétiques des électrons

Auger, le parcours moyen inélastique λ_i est compris entre 0.5 et 2.5 nanomètres [9]. Donc les électrons Auger recueillis proviennent de la zone surfacique de l'échantillon analysé. Cette technique est très sensible puisque théoriquement un élément présent à la surface d'un échantillon avec une concentration d'un centième de monocouche sera détecté. Si d'un point de vue qualitatif, l'interprétation d'un spectre est très aisée, il en va tout autrement en ce qui concerne l'analyse quantitative qui pose un problème beaucoup plus complexe. En effet, pour mener à bien une interprétation quantitative il est nécessaire d'établir un rapport entre l'intensité du pic Auger relatif à un élément et la concentration de cet élément dans les couches superficielles.

I-2-1-3. Spectroscopie du pic élastique EPES

Lorsqu'un faisceau mono-énergétique d'électrons arrive sur la surface d'un matériau, les électrons incidents interagissent avec les atomes du solide et peuvent ressortir de la surface avec des énergies cinétiques diverses qui permettent d'obtenir une analyse spectrale. L'enregistrement de ce spectre présente quatre zones caractéristiques associées à différentes familles d'électrons (figure I-7) [10].

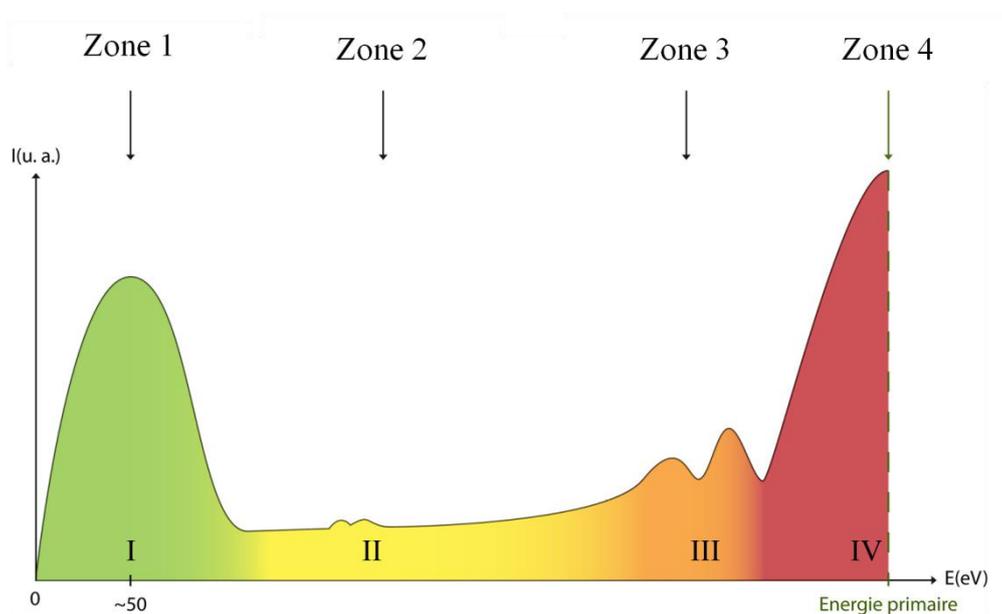


Figure I-7 : Spectre global des électrons en fonction de leur énergie

Zone 1 : Associée aux faibles énergies. Nous observons un pic large correspondant aux électrons secondaires, émis par une surface après excitation électronique, c'est-à-dire d'une part ceux résultant d'une ionisation des atomes sous l'influence du faisceau primaire et d'autre part les électrons ayant subi des interactions inélastiques.

Zone 2 : Sur un domaine large en énergie mais inférieur à l'énergie du faisceau primaire, nous observons majoritairement le niveau de fond (de l'appareillage et des électrons ayant subi des chocs inélastiques) auquel viennent s'ajouter les pics correspondants aux électrons issus d'un processus Auger décrit précédemment.

Zone 3 : Les pics présents à des énergies légèrement inférieures à l'énergie primaire (quelques eV) correspondent aux électrons ayant perdu de l'énergie essentiellement par excitation des plasmons de surface ou de volume. Ils donnent lieu à la spectroscopie EELS (Energy Electron Loss Spectroscopy) qui permet une analyse des éléments présents dans le matériau.

Zone 4 : Associée à la spectroscopie EPES (Elastic Peak Electron Spectroscopy). Ce pic correspond aux électrons ayant subi uniquement une ou plusieurs diffusions élastiques et donc conservant l'énergie primaire. Ici l'intensité du pic (mais pas son énergie) de ces électrons rétrodiffusés élastiquement varie selon la nature de l'échantillon étudié.

I-2-1-3-1. Technique EPES

Cette technique a été développée par G. Gergely dans les années 1980 [11]. Elle permet d'obtenir plusieurs informations complémentaires aux autres méthodes d'analyse citées précédemment. Cette technique est associée aux électrons détectés qui possèdent la même énergie que les électrons incidents [12]. En travaillant dans une gamme moyenne d'énergie variant de 200 eV à 2000 eV, l'EPES s'avère être une technique très sensible à la surface comme nous allons le démontrer par la suite.

Cette spectroscopie est basée sur la mesure du pourcentage d'électrons réfléchis élastiquement par la surface noté η_e qui dépend des atomes présents à la surface. Elle permet d'étudier la distribution angulaire $N(E_K)$ des électrons rétrodiffusés élastiquement en fonction de l'énergie cinétique E_K . Une particularité de ces électrons rétrodiffusés élastiquement est qu'ils traversent deux fois la surface durant leur parcours dans le matériau (Figure I.8). Ce point important ne nous permet pas de négliger les phénomènes de plasmons de surface

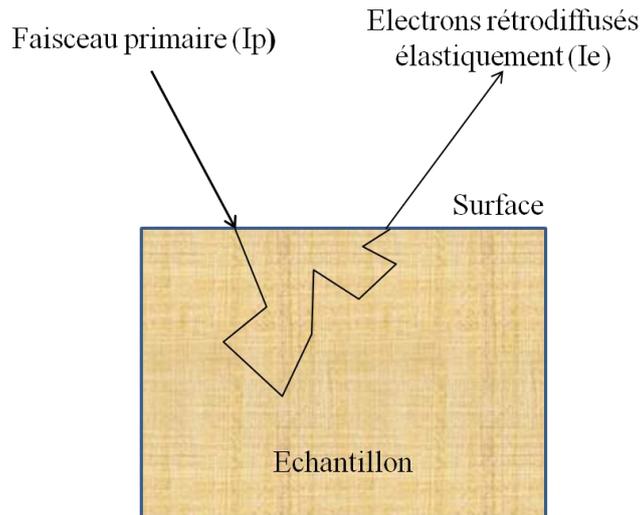


Figure I-8: Présentation schématique du parcours des électrons rétrodiffusés élastiquement

Cette spectroscopie est sensible aux premières couches de surface pour des faibles énergies (quelques centaines d'eV). Cette sensibilité est comparable à celle de la technique AES dont la profondeur d'échappement est de l'ordre de quelques monocouches [13-14]. Ainsi il est à noter que ces deux techniques présentent une résolution bien meilleure que la technique XPS qui a un pouvoir de pénétration de l'ordre du micromètre. Le pic élastique possède une intensité bien supérieure à l'intensité des pics Auger par exemple, ce qui rend la technique EPES plus facile à mettre en œuvre. De plus l'énergie cinétique de l'électron dans l'EPES peut être choisie facilement par l'opérateur tandis que ce paramètre dans l'AES est défini par le niveau énergétique de l'électron éjecté. Parmi les domaines d'applications de la spectroscopie EPES on trouve principalement :

- la détermination du libre parcours moyen inélastique des électrons dans les matériaux qui est un paramètre fondamental utile pour toutes interprétations quantitatives en spectroscopies électroniques. Cette détermination est réalisée en associant les résultats expérimentaux EPES à des résultats de simulations du parcours des électrons dans la matière basées sur la méthode Monte-Carlo [15–19].

- l'étude de la composition chimique des couches de surface [20–22] et de la rugosité de surface [23,24] des substrats analysés, puisqu'à faible énergie primaire, une très grande

majorité des électrons recueillis proviennent des toutes premières couches atomiques [18] de la surface.

I-2-1-3-2. Détermination expérimentale du coefficient de réflexion élastique

(η_e)

Parmi les premiers travaux qui ont mis en évidence l'intérêt pratique de la technique EPES pour l'analyse de surfaces, on peut citer G. Gergely et B. Gruzza [25–28]. Ces auteurs se sont intéressés aux calculs et aux mesures du pourcentage des électrons réfléchis élastiquement appelé le coefficient de réflexion élastique (η_e) qui est déterminé expérimentalement par la mesure du courant primaire I_p (faisceau incident) et du courant élastique I_e réfléchi par le substrat:

$$\eta_e = \frac{I_e}{I_p} \quad (\text{I.3})$$

Le courant primaire est mesuré directement à l'aide d'une cage de Faraday qui est reliée à un ampèremètre et l'intensité du courant réfléchi élastiquement par l'échantillon après traversée de l'analyseur peut s'écrire sous la forme :

$$I_e = |e| \int_{E_K - \Delta E_K}^{E_K + \Delta E_K} Fc(E_K) N(E_K) dE \quad (\text{I.4})$$

L'enregistrement des pics se fait sur une étendue d'énergie ΔE_K avant le seuil de l'énergie cinétique des électrons rétrodiffusés E_p . Une fois la fonction de correction $Fc(E_K)$ de l'analyseur mesurée, le coefficient de réflexion élastique absolu est calculé par la formule suivante :

$$\eta_e(E) = \frac{k \times I_e}{Fc(E_K) \times I_p} \quad (\text{I.5})$$

Avec $Fc(E_K)$ la fonction de correction de l'analyseur, I_p le courant primaire du faisceau d'électrons utilisé et k une constante de proportionnalité liée aux conditions expérimentales

I-2-2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB est la technique d'imagerie de surface la plus fréquemment utilisée pour observer des structures de taille nanométrique [29]. C'est un moyen rapide pour étudier la morphologie de la surface des échantillons. Elle donne des informations sur l'homogénéité de la surface, les dimensions des structures présentes et les épaisseurs des différentes couches de l'échantillon dans le cas d'une observation en tranche.

Le principe de fonctionnement d'un MEB est le suivant : une source émet un faisceau d'électrons fortement accélérés, ce faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon et balaye la zone à observer. Les électrons secondaires de faible énergie, résultant des chocs inélastiques entre les électrons du faisceau incident et ceux du matériau analysé, sont émis à partir de la surface. L'enregistrement de ce signal d'électrons secondaires en fonction de la position du faisceau d'électrons permet de reconstituer une image essentiellement topographique de la surface de l'échantillon. Cette technique d'analyse possède un fort grossissement (jusqu'à $\times 1\,000\,000$) et une forte profondeur de champ.

Les images présentées dans ce mémoire ont été réalisées à TECHINAUV-CASIMIR à Clermont-Ferrand en collaboration avec A.M. Gelinaud. Le microscope électronique à balayage utilisé est de marque ZEISS avec un canon FEG fonctionnant sous une tension ajustable de 200 V à plusieurs kV. La détection des électrons secondaires est réalisée soit avec un détecteur classique (mode SEI) soit avec un détecteur embarqué dans la colonne (mode InLens). En outre, ce microscope peut être opérationnel en mode rétrodiffusé (mode BSD) par l'intermédiaire d'un détecteur permettant la détection des électrons rétrodiffusés.

I-2-3. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique très utilisée pour caractériser la morphologie et la rugosité des surfaces. Une pointe fixée sur un bras de levier (cantilever) flexible, balaye la surface du matériau à étudier. Ce système pointe-levier est déplacé suivant les directions X et Y dans le plan de l'échantillon et dans la direction Z perpendiculairement à l'échantillon par l'intermédiaire d'un tube piézo-électrique. Ainsi suivant le déplacement de la pointe, le cantilever peut être défléchi sous l'action de différents types de forces : Van der Waals, électrostatiques, magnétiques etc ... Pour mesurer cette déflexion (proportionnelle à la force appliquée entre la pointe et la surface), le faisceau d'une diode laser est focalisé sur l'extrémité du cantilever et est réfléchi sur une photodiode à quatre quadrants. Au cours du balayage horizontal de la pointe, le signal sur la photodiode est mesuré et comparé par l'unité

de contrôle à un signal de référence. Une boucle de contre-réaction ajuste en continu la position verticale du cantilever afin de maintenir une force constante entre la pointe et la surface.

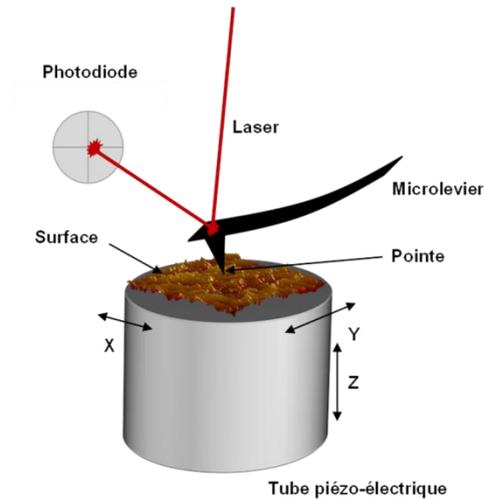


Figure I-9 : Principe de fonctionnement d'un AFM

Le microscope à force atomique de marque Pacific Nanotechnology a été utilisé au cours de cette thèse suivant deux modes: le mode contact et le mode « tapping ».

- Mode Contact

En mode contact la pointe supportée par le cantilever est placée en contact physique avec la surface de l'échantillon. La force normale d'interaction entre la pointe et la surface est évaluée en mesurant la déflexion verticale du cantilever. Au cours du balayage horizontal de la pointe, son altitude Z est asservie pour maintenir la déflexion du levier et donc la force normale d'interaction pointe-échantillon reste constante. Les déplacements latéraux et verticaux sont enregistrés et traités par l'ordinateur afin de générer une image 3D de la topographie de surface.

- Mode « tapping »

Le mode « tapping » est un mode dans lequel la pointe vient toucher la surface d'un échantillon par intermittence grâce à l'oscillation du cantilever à une fréquence proche de celle de sa résonance avec une amplitude de 20-100 nm.

L'image hauteur représente la topographie de la surface. La variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal d'asservissement afin de corriger le déplacement en Z, pour conserver l'amplitude constante et ainsi suivre la morphologie de surface. L'image amplitude représente la variation de la racine carrée de l'amplitude (RMS) avant la boucle de régulation.

La résolution en mode tapping est un peu moins bonne que pour le mode contact lorsque l'appareil est sous vide. Dans notre cas l'AFM est à l'air et la résolution devient meilleure en utilisant le mode tapping.

1-3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté en détail le bâti ultra-vide comprenant trois chambres ainsi que les différents instruments qui les équipent. Nous avons également décrit l'ensemble des techniques d'analyses utilisées au cours de cette thèse.

Nous avons décrit rapidement la spectroscopie du pic élastique (EPES) qui représente le thème principal de cette thèse. Ainsi, dans le chapitre suivant, nous allons revenir sur cette technique et montrer qu'elle doit être associée à une simulation Monte-Carlo décrivant le parcours des électrons dans la matière afin d'obtenir des résultats quantitatifs exploitables.

Chapitre II : Simulation Monte-Carlo appliquée au cheminement des électrons dans la matière

Introduction

La spectroscopie électronique du pic élastique (Elastic Peak Electron Spectroscopy EPES) est une technique d'analyse de surface basée sur le rendement η_e des électrons de faible énergie primaire (200-2000eV) réfléchis élastiquement par la matière et collectés par un analyseur d'électrons. Cette technique a été proposée pour la première fois par G. Gergely dans les années 80 [11,27]. Toutefois, pour bien exploiter les résultats expérimentaux obtenus par cette méthode, cette dernière doit être associée à une simulation décrivant le cheminement des électrons dans la matière basée sur la méthode Monte-Carlo. Pour cela, la communauté des chercheurs travaillant avec cette technique EPES, dont fait partie l'équipe « Surfaces et Interfaces » de l'Institut Pascal, a développé plusieurs algorithmes [18,30–34].

C'est dans ce cadre que nous nous intéressons dans ce deuxième chapitre à décrire la théorie permettant de suivre le cheminement des électrons élastiques dans la matière. Le programme de simulation Monte-Carlo appelé MC2 basé sur ces théories et les résultats théoriques obtenus par ce dernier sont développés afin d'en apporter une compréhension la plus complète possible. Nous montrerons aussi les avantages de son association avec les résultats obtenus expérimentalement par EPES.

La première partie exposera donc les phénomènes physiques mis en jeu lors du parcours des électrons dans la matière tels que la théorie de la diffusion élastique, la théorie de l'interaction électron-matière et les plasmons de surface [35]. Nous présenterons ensuite en deuxième partie le programme de simulation Monte-Carlo MC2 développé au cours de ce travail en langage C++, qui permet le suivi du parcours des électrons dans la matière ainsi que la détermination du coefficient de réflexion élastique η_e en fonction de l'énergie primaire des électrons et des angles d'incidence et de collection. La troisième partie de ce chapitre sera consacrée aux calculs théoriques obtenus sur des substrats d'argent (Ag), d'or (Au) et de silicium (Si). Ces calculs ont porté sur la distribution angulaire des électrons réfléchis élastiquement, la résolution latérale et en profondeur de cette technique et plus particulièrement sur le coefficient η_e qui a montré une grande sensibilité à la surface étudiée. Aussi, dans cette partie, nous montrerons la méthodologie permettant d'utiliser les résultats du MC2 pour la détermination du libre parcours moyen inélastique des électrons (IMPF- λ_i)

II-1. Simulation Monte-Carlo appliquée au cheminement des électrons dans la matière

La modélisation théorique est depuis toujours un outil essentiel pour déchiffrer les observations expérimentales. Dans le cas de la technique EPES, cet outil devient indispensable. L'équipe « Surfaces et Interfaces » a ainsi travaillé durant plusieurs années sur la mise au point d'une simulation décrivant le cheminement des électrons dans la matière et sur la comparaison des résultats théoriques avec les résultats obtenus expérimentalement par EPES [18,30,36–38]. Cette simulation est basée sur la méthode Monte-Carlo [39] : méthode algorithmique permettant de calculer une valeur numérique approchée en utilisant des procédés aléatoires, c'est-à-dire des techniques probabilistes.

Cette méthode nous a permis de décrire les différentes interactions physiques mises en jeu lors du parcours des électrons dans la matière. En effet, chacune de ces interactions possède une probabilité d'occurrence qui lui est propre et qui dépend des caractéristiques du matériau et des électrons incidents. Ces phénomènes vont être abordés en détail dans la suite de cette première partie.

II-1-1. Interactions électron – matière

Lorsque la surface d'un échantillon solide est bombardée par un faisceau d'électrons mono-énergétique, les électrons sont réfléchis avec différentes énergies. Cette diversité énergétique peut être expliquée par plusieurs phénomènes physiques tels que les plasmons de surface qui sont produits à l'interface entre le vide et le solide, les diffusions élastiques des électrons qui se produisent aux niveaux des centres diffuseurs (c'est-à-dire les atomes) et les chocs inélastiques intervenant avec le nuage électronique des atomes.

II-1-1-1. Plasmons de surface

Pour un solide, la surface peut être considérée comme un défaut puisque cette zone de l'espace correspond à une discontinuité des propriétés physiques. A cause de cette discontinuité, les électrons de surface ne peuvent se déplacer que dans deux dimensions. Un apport d'énergie permet d'exciter des modes d'oscillation quantifiés pour ces électrons, ces modes sont appelés plasmons de surface tels que prédits par Ritchie [40,41].

En spectroscopie électronique, nous ne pouvons pas négliger leurs effets, d'autant plus que l'excitation d'un plasmon fait perdre de l'énergie à l'électron incident mais aussi à l'électron rétrodiffusé par la surface. Par conséquent, en EPES la possibilité d'exciter des

plasmons est un facteur réducteur du nombre d'électrons rétrodiffusés élastiquement de la surface.

L'étude de ces plasmons de surface a fait l'objet de nombreux travaux et a fait appel à plusieurs théories qui définissent une probabilité d'excitation de plasmons de surface via un paramètre d'excitation de surface (SEP) qui est le nombre moyen d'excitations qu'un électron subit lorsqu'il traverse une surface. Deux principaux modèles ont été proposés au cours des dix dernières années par W.Werner et Y.F.Chen [42,43].

II-1-1-1-1. Plasmons de surface : formule de W.Werner

La probabilité de ne pas exciter un plasmon de surface proposé par W.Werner noté P_S^{Werner} [42] a été établie en adaptant la formule mathématique d'Oswald [44] aux mesures effectuées lorsque l'analyseur est placé à grand angle par rapport à la normale à l'échantillon.

$$P_S^{Werner}(E_K, \beta) = 1 - \frac{1}{a_{Werner} \cdot a_{NFE} \cdot \cos \beta \cdot \sqrt{E_K} + 1} \quad (\text{II.1})$$

- * a_{NFE} correspond à un paramètre de modélisation associé à un électron presque libre.
- * a_{Werner} est un paramètre du modèle associé aux plasmons qui est défini pour chaque élément.
- * β est l'angle d'incidence des électrons par rapport à la normale de la surface.
- * E_K est l'énergie cinétique des électrons

II-1-1-1-2. Plasmons de surface : formule de Chen

L'autre formulation largement répandue au sein de la communauté des analystes de surface est celle introduite par Y.F.Chen [43] et qui considère que l'excitation des plasmons est un processus Poissonien. Nous considérons alors la loi suivante :

$$P_S^{Chen}(n, E_K, \beta) = \left[P_S^{Chen}(E_K, \beta) \right]^n \cdot \frac{\exp(-P_S^{Chen}(E_K, \beta))}{n!} \quad (\text{II.2})$$

Où n est le nombre d'excitations.

Nous cherchons alors à exprimer la probabilité pour qu'un électron traverse la surface sans exciter de plasmons. Cette probabilité correspond à $n=0$ et s'exprime de la façon suivante :

$$P_S^{Chen}(0, E_K, \beta) = \left[P_S^{Chen}(E_K, \beta) \right]^0 \cdot \frac{\exp(-P_S^{Chen}(E_K, \beta))}{0!} = \exp(-P_S^{Chen}(E_K, \beta)) \quad (II.3)$$

Il convient par la suite d'exprimer $P_S^{Chen}(E_K, \beta)$ en considérant un modèle physique dépendant de l'énergie du faisceau d'électrons ainsi que la distance parcourue dans la couche d'excitation des plasmons.

$$P_S^{Chen}(E_K, \beta) = \frac{a_{Chen}}{\sqrt{E_K} \cdot \cos \beta} \quad (II.4)$$

a_{Chen} est un facteur dépendant du matériau, égal à 2.5, 2.34 et 3.06 pour le silicium, l'argent et l'or respectivement [43].

Dans notre programme Monte-Carlo, ces deux probabilités $P_S^{Chen}(0, E, \beta)$ et $P_S^{Werner}(E, \beta)$ sont considérés comme des barrières associées à un tirage qui définissent la perte ou non en énergie due à l'excitation des plasmons de surface.

La Figure II-1 représente les variations de barrière de plasmons de surface pour l'argent à 1200 eV obtenues à l'aide des modèles de Werner et de Chen. Les calculs de ces barrières révèlent la similitude des résultats. Ainsi, notre simulation Monte-Carlo donne la possibilité de choisir entre ces deux modèles pour calculer cette barrière. Dans la suite de nos études, et pour plus de simplicité, nous avons choisi le modèle de Chen pour réaliser les simulations.

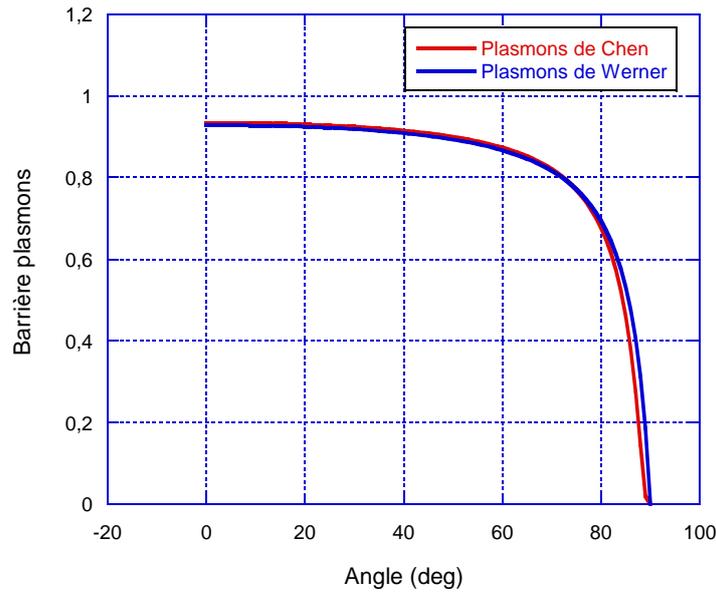


Figure II-1 : Barrière associées aux plasmons de surface calculé pour un substrat d'argent à 1200 eV : d'après les formules de Chen (rouge) et de Werner (bleu)

II-1-1-2. Chocs inélastiques

Les chocs inélastiques des électrons est l'autre grand phénomène faisant perdre de l'énergie aux électrons. Cette perte d'énergie se produit lors de la traversée du nuage électronique des atomes dont la densité varie en fonction du type de solide analysé. Ces chocs ne modifient pas nécessairement la trajectoire des électrons mais ils absorbent une partie de leur énergie.

Nous regroupons sous le nom de chocs inélastiques plusieurs types de phénomènes qui peuvent faire perdre de l'énergie aux électrons dans le volume : plasmons de volume, transitions inter-bandes, ionisation. Dans le cadre de notre simulation appliquée à la spectroscopie EPES ces électrons sont considérés comme perdus car ils ne ressortent pas de l'échantillon avec l'énergie primaire correspondante.

Nous considérons donc dans notre modèle une seconde barrière $\alpha(E_K, \beta)$, appelé coefficient d'atténuation qui dépendra du parcours moyen inélastique des électrons dans le matériau (λ_i : IMFP), de l'énergie cinétique des électrons, de l'angle du faisceau électronique

ainsi que de la distance parcourue entre deux plans atomiques d . Ce coefficient est donné par la formule suivante :

$$\alpha(E_K, \beta) = \exp\left(\frac{-d}{\lambda_i(E) \cdot \cos \beta}\right) \quad (\text{II.5})$$

Ces chocs inélastiques vont se produire avec le nuage électronique des atomes du matériau, c.à.d. entre les plans atomiques. Deux cas sont alors possibles lors du tirage d'un nombre aléatoire Y suivant une répartition uniforme sur l'intervalle $[0,1]$:

- si $Y > \alpha$: le choc est inélastique et l'électron est donc perdu.
- si $Y < \alpha$: l'électron ne subit pas de chocs avec le nuage électronique, il poursuit son cheminement dans la matière.

Dans nos simulations, les valeurs de λ_i prises sont celles déterminées par Tanuma-Powell-Penn (TPP-2M) [45]. La distance interréticulaire d est prise de la littérature (tableau II-1).

II-1-1-3. Chocs élastiques

Les interactions élastiques sont principalement dues à des interactions Coulombiennes avec les centres diffuseurs, c'est-à-dire les atomes constituant la matière. Durant ce processus, l'énergie cinétique des électrons et leur quantité de mouvement sont conservées. Les centres diffuseurs qui induisent dans leur environnement un champ électrique très intense, peuvent faire subir à l'électron un changement de direction allant jusqu'à 180° . Ces interactions sont aussi appelées communément « diffusions élastiques ».

Dans notre programme, nous définissons tout d'abord une barrière associée à la probabilité d'effectuer une diffusion élastique de la façon suivante :

$$\mu(E) = \frac{N\sigma}{S} \quad (\text{II.6})$$

Cette barrière dépend de plusieurs paramètres :

- σ : Section efficace totale de diffusion des atomes.
- N : Nombre d'atomes dans le plan de Miller sélectionné.
- S : Surface du plan atomique.

Soit X une variable aléatoire tirée suivant une répartition uniforme sur l'intervalle $[0, 1]$:

- Si $X > \mu$: l'électron ne subit pas de chocs avec le centre diffuseur et poursuit son chemin dans la matière.
- Si $X < \mu$: l'électron diffuse et nous effectuons alors un tirage des deux angles de diffusion

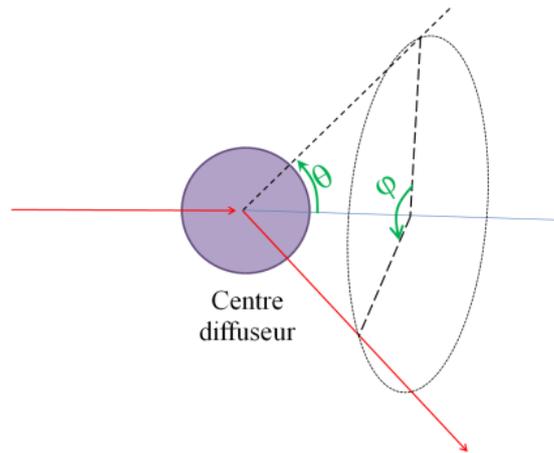


Figure II-2 : Représentation des angles de diffusions TR et ϕ .

Pour définir la diffusion élastique subit par les électrons, la connaissance des angles de diffusion ϕ et TR schématisés sur la figure II-2 est nécessaire à la modélisation du parcours de l'électron dans l'échantillon.

Pour le calcul de la probabilité μ , nous avons pris les valeurs de σ depuis le « NIST ELECTRON ELASTIC-SCATTERING CROSS-SECTION DATABASE » [46]. Le recouvrement des centres diffuseurs par unité de surface (N/S) a été calculé avec les paramètres cristallographiques existants dans la littérature. Le tableau II-1 représente les paramètres cristallographiques pour les matériaux utilisés dans ce mémoire.

Matériau	Au			Ag			Si		
Système cristallographique	Cubique face centrée			Cubique face centrée			Diamant		
Orientation cristallographique	(100)	(110)	(111)	(100)	(110)	(111)	(100)	(110)	(111)
N/S (atomes/ Å ²)	0.120	0.085	0.139	0.119	0.085	0.1385	0.067	0.095	0.156
d (Å)	2.039	1.44	2.35	2.042	1.444	2.359	1.35	1.91	3.13

Tableau II-1 : paramètres cristallographiques pour un substrat d'or, d'argent et de silicium

II-1-2. Approche théorique de la diffusion élastique

Comme nous venons de le voir, lorsqu'un faisceau d'électrons diffuse dans un solide, il subit un certain nombre d'interactions, élastiques et inélastiques. Mais, dans le cas de la spectroscopie EPES, le comportement de l'électron ainsi que sa trajectoire est gouverné par les interactions élastiques. Pour bien décrire ces interactions, nous devons faire appel à la mécanique quantique.

La diffusion des électrons avec les atomes du substrat est Coulombienne et l'électron peut être assimilé à une onde, ayant une longueur d'onde égale à $\lambda=h/mv$, ou v est la vitesse et m la masse de l'électron, conformément à l'hypothèse de De Broglie [47,48].

Le phénomène physique se présente donc comme la diffusion d'une onde plane incidente ψ_i associée à l'électron primaire, par le centre diffuseur.

Avec :

$$\Psi_i = A \exp[i(kz - \omega t)] \quad (\text{II.7})$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}, \omega = \frac{2\pi E}{h}, E = \frac{1}{2} m v^2 \quad (\text{II.8})$$

L'onde diffusée ψ_d est une onde sphérique dont la longueur d'onde est identique à celle de l'onde incidente, elle s'écrira sous la forme :

$$\Psi_d = \frac{f(\theta)}{r} \exp[i(kz - \omega t)] \quad (\text{II.9})$$

Avec :

- $f(\theta)$: L'amplitude de diffusion.

- r : La distance par rapport à l'atome diffuseur.

L'atome diffuseur peut être assimilé à un champ statique (le champ Hartree-Fock ou le champ Thomas-Fermi-Dirac), cela conduit à négliger la polarisation de l'atome due à l'électron diffusé. L'énergie potentielle de l'électron dans le champ de l'atome est une fonction bien définie $V(r)$ dépendante de la distance r du noyau diffuseur. De plus, cette fonction est indépendante de la vitesse de l'électron. Par la suite, aux énergies considérées, nous avons fait appel au potentiel à symétrie sphérique de Thomas-Fermi-Dirac.

La fonction d'onde totale ψ est la somme de l'onde incidente et de l'onde diffusée $\psi = \psi_i + \psi_d$. Elle est solution de l'équation de Schrödinger suivante :

$$\Delta^2 \Psi + \left(k^2 - \frac{8\pi^2 m V(r)}{h^2} \right) \Psi = 0 \quad (\text{II.10})$$

La solution proposée par Faxen et Holtsmarck [49] conduit à développer la fonction d'onde incidente en une série de termes afin d'obtenir des solutions de la forme :

$$\Psi_i(r, \theta) = A_i \frac{\sum_{n=0}^{\infty} P_n \cdot \cos \theta \cdot g_n(r)}{r} \quad (\text{II.11})$$

Et

$$\Psi_d(r, \theta) = A_d \frac{\sum_{n=0}^{\infty} P_n \cdot \cos \theta \cdot G_n(r)}{r} \quad (\text{II.12})$$

Avec :

- A_i et A_d sont des constantes liées respectivement à l'onde incidente et à l'onde diffusée.

- $P_n(\cos \theta)$: sont des polynômes de Legendre d'ordre n .

- $g_n(r)$ et $G_n(r)$ sont les solutions de la série d'équations différentielles suivantes :

$$\frac{d^2 g_n}{dr^2} + \left(k^2 - \frac{n(n+1)}{r^2} \right) = 0$$

(II.13)

$$\frac{d^2 G_n}{dr^2} + \left(k^2 - \frac{8\pi^2 m V(r)}{h^2} - \frac{n(n+1)}{r^2} \right) = 0 \quad (\text{II.14})$$

Pour déterminer l'expression complète des ondes incidente et diffusée, il est pratique de considérer uniquement les solutions asymptotiques des équations différentielles correspondantes à des valeurs de r tendant vers l'infini. Il vient alors :

$$\Psi_i(r \rightarrow \infty, \theta) = A_i \sum_{n=0}^{\infty} P_n(\cos \theta) \frac{\sin\left(kr - \frac{n\pi}{2}\right)}{kr} \quad (\text{II.15})$$

$$\Psi_d(r \rightarrow \infty, \theta) = A_d \sum_{n=0}^{\infty} P_n(\cos \theta) \frac{\sin\left(kr - \frac{n\pi}{2}\right) + \delta_n}{kr} \quad (\text{II.16})$$

Les deux fonctions d'onde se présentent sous la même forme. Il existe un rapport d'amplitude ainsi qu'un déphasage δ_n entre les deux ondes.

Ce déphasage, que nous pouvons obtenir par la méthode de Milne [50] résulte du fait que l'onde diffusée subit l'action du potentiel. Ce déphasage s'accroît progressivement tant que l'influence du centre diffuseur sur l'électron ne peut être négligée puis tend vers une valeur limite lorsque le potentiel devient négligeable.

Le calcul des constantes A_i et A_d est effectué en utilisant les conditions aux limites qui permettent d'obtenir l'expression finale de l'onde diffusée.

$$\Psi_d(r \rightarrow \infty, \theta) = (2ik)^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) (e^{2i\delta_n} - 1) P_n(\cos \theta) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (\text{II.17})$$

Le flux d'électrons traversant une surface dS éloignée pourra alors s'écrire :

$$\Phi_d = N |\Psi_d|^2 v dS = N |\Psi_d|^2 v r^2 d\Omega = Nv |f(\theta)|^2 d\Omega \quad (\text{II.18})$$

Avec : N la densité d'électrons primaires, v la vitesse des électrons et $|\Psi_d|^2$ la probabilité de diffusion de l'électron.

Le nombre d'électrons diffusés par l'interaction élastique rapporté au nombre d'électrons initial est alors donné par l'expression suivante :

$$\frac{\Phi_d}{\Phi_i} = \frac{Nv |f(\theta)|^2}{Nv} d\Omega = |f(\theta)|^2 d\Omega = d\sigma \quad (\text{II.19})$$

Avec $\Phi_i = Nv$: le flux d'électrons incidents et $d\sigma$ la section efficace différentielle.

Le nombre d'électrons diffusé par unité d'angle solide est proportionnel à la section efficace différentielle de diffusion.

On obtient alors :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 = A^2 + B^2 \quad (\text{II.20})$$

Avec :

$$A = (2ik)^{-1} (2n+1) [\cos(2\delta_n) - 1] P_n(\cos \theta) \quad (\text{II.21})$$

$$B = (2ik)^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) [\sin(2\delta_n)] P_n(\cos \theta) \quad (\text{II.22})$$

Où $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ (coordonnées sphériques).

La probabilité de diffusion dont l'angle $d\theta$ peut alors s'écrire :

$$\frac{d\sigma}{d\theta} = 2\pi |f(\theta)|^2 \sin \theta \quad (\text{II.23})$$

En intégrant sur tous les angles, on obtient la section efficace totale de diffusion.

$$\sigma_T = 2\pi \int_0^\pi |f(\theta)|^2 \sin \theta d\theta \quad (\text{II.24})$$

Ainsi en s'appuyant sur la définition mathématique, une variable aléatoire X définie sur un intervalle $I = [0, \pi]$ a une chance de valoir x égale à $f(x)dx$. Par intégration sur I , nous obtenons la condition suivante :

$$\int_0^\pi f(x)dx = 1 \quad (\text{II.25})$$

La fonction $F(\theta)$ qui donne la probabilité pour la variable θ d'avoir une valeur comprise entre 0 et θ_1 est :

$$F(\theta) = \int_0^{\theta_1} f(\theta)d\theta \quad \text{avec } F(0) = 0 \text{ et } F(\pi) = 1 \quad (\text{II.26})$$

Pour construire cette fonction, nous nous basons sur le carré de la fonction d'amplitude de diffusion $f^2(\theta)$ calculée via la résolution des équations différentielles g et G . A partir de ces valeurs $F(\theta)$ la fonction somme normalisée à 1 est établie. Ensuite nous établissons la fonction de distribution $F^{-1}(\theta)$ qui doit être définie sur l'intervalle $I \in [0,1]$ et dont les extrêmes sont 0 et π . Pour inverser $F(\theta)$ de façon numérique, nous subdivisons l'intervalle I en plusieurs intervalles de même dimension $S_i \in [a_{i-1}, a_i]$.

Nous calculons alors l'inverse de la fonction de distribution en effectuant une interpolation linéaire pour obtenir les valeurs de la fonction inverse aux bornes de chaque intervalle S_i définit précédemment :

$$F^{-1}[X] = \theta_i - \frac{(f_1(\theta_i) - a_i)}{(f_1(\theta_i) - f_1(\theta_{i-1}))} \quad (\text{II.27})$$

Où $F^{-1}[X]$ est associée à un angle $\theta_x \in [\theta_{i-1}, \theta_i]$

Ainsi pour déterminer l'angle θ , il faut tirer de façon uniforme une valeur de $F^{-1}[X]$ compris entre 0 et 1 et d'en extraire l'angle biunivoque associé.

II-2. Programme de simulation Monte-Carlo « MC2 »

Le programme appelé MC2 [37] est le résultat de compilation en langage C++ de toutes les théories présentées dans la partie précédente qui décrivent le cheminement des électrons dans la matière. Ainsi, ces théories ont été traduites par des barrières qui ont permis l'utilisation de la méthode Monte-Carlo.

Dans cette partie nous allons présenter les paramètres de fonctionnement de notre programme MC2. Pour cela nous commencerons par décrire le générateur de nombre aléatoire utilisé qui est un paramètre fondamental de la simulation Monte-Carlo puis, l'algorithme de cheminement des électrons dans la matière noté MC2. Ensuite nous dévoilerons la méthodologie adaptée dans ce programme pour repérer l'électron dans la matière, ainsi que celle adaptée à la collection de ce dernier. Finalement nous présentons les paramètres d'entrée nécessaires pour réaliser les simulations ainsi que les modèles principaux des structures pouvant être étudiées.

II-2-1. Générateur de nombres aléatoires

La méthode MC est une méthode probabiliste qui est basée principalement sur la génération des nombres aléatoires dans un intervalle $[0,1]$. Ainsi, le choix du générateur de nombres aléatoires est essentiel. Pour être fiable, le générateur doit disposer du plus grand échantillonnage possible et les tirages doivent être répartis de façon uniforme sur l'intervalle choisi. En effet, le problème de la période, associée à notre générateur de nombres aléatoires, provient du fait que la simulation est répétée un grand nombre de fois et que chacune d'entre elles met en jeu plusieurs tirages ($\sim 10^7$ simulations). L'utilisation d'un générateur ayant un échantillonnage inférieur au nombre total de tirages limite la précision du résultat et ne permet pas de l'affiner même en augmentant le nombre de simulations.

Pour garantir la fiabilité des résultats il est nécessaire d'utiliser un générateur uniforme : tous les candidats au tirage ont alors la même probabilité d'apparition. Enfin, le générateur de nombres aléatoires doit désigner un candidat en un temps minimum afin de ne pas augmenter le temps de calcul global. Dans le cadre de notre simulation, nous utiliserons le générateur d'Ecuyer dont la période est estimée à 2×10^{185} [51].

II-2-2. Algorithme du parcours des électrons dans la matière

L'algorithme prend en compte un faisceau d'électrons primaires E_K en incidence β_{in} par rapport à la normale à la surface du cristal. Chaque électron va faire l'objet d'un traitement individuel qui consiste à suivre l'évolution de son parcours jusqu'à ce qu'il subisse une interaction inélastique ou une réflexion vers l'extérieur du solide. Pour cela, il faut considérer deux facteurs : la détermination de la position de l'électron vis-à-vis de la structure du solide et la génération des interactions liées aux distances élastique et inélastique.

Pour bien simuler ces phénomènes il a fallu tout d'abord commencer par modéliser la matière solide. Ainsi, dans le MC2 trois régions ont été définies: la région incidence et de sortie (le vide), la région de la surface et la région du volume qui est constituée d'un arrangement d'atomes (Figure II-3).

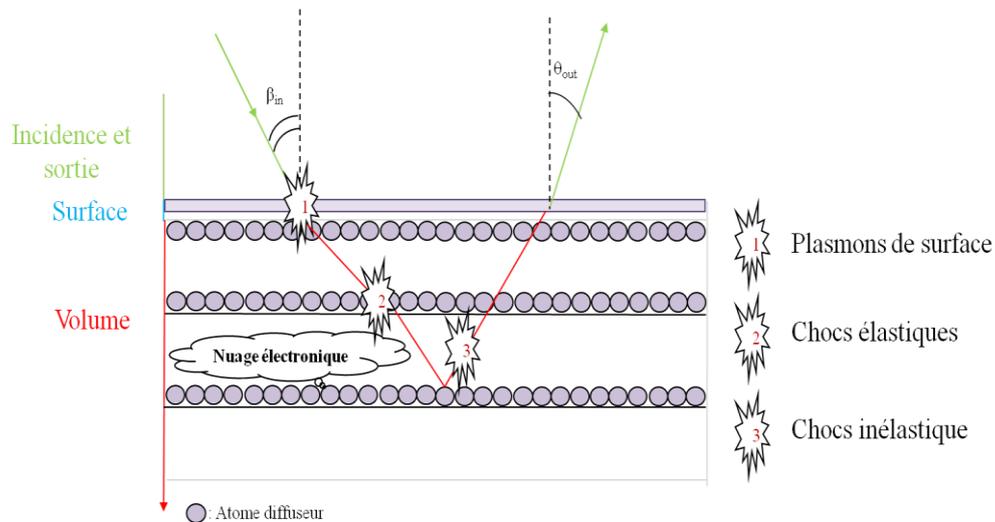


Figure II-3 : Schématisation du cheminement des électrons dans la matière

Avec ce modèle, le cheminement de l'électron est ensuite simulé par la génération d'interactions et suivi vis-à-vis du cristal (figure II-3). Ainsi la simulation MC2 repose sur quatre tests aléatoires:

1- le premier est basé sur la probabilité de passage des électrons sans perte d'énergie due aux plasmons de surface en tenant compte de l'angle d'incidence β_{in} à l'aide de l'équation II.4. Si l'électron ne subit pas de perte au niveau de la surface (figure II-3), le programme continue.

2- l'électron étant au niveau du premier plan atomique, un deuxième nombre aléatoire est tiré permettant de déterminer si oui ou non il y a événement élastique avec un centre diffuseur et cela grâce à la probabilité X donnée par l'équation II.6.

3- entre deux plans atomiques, le troisième nombre aléatoire permet de déterminer si les électrons subissent une interaction inélastique avec les électrons libres. Cet événement est gouverné par l'équation II.5.

4- si l'électron ressort de la surface et avant qu'il ne soit comptabilisé par l'analyseur, un dernier test de passage au travers de la surface est réalisé. La probabilité de passage des électrons sans perte d'énergie due aux plasmons de surface dépend de l'angle θ_{out} et est régi par l'équation II.4.

La figure II-4 schématise l'algorithme du programme de simulation des parcours des électrons élastiques MC2. Cet algorithme regroupe toutes les étapes précédemment décrites associées aux différentes interactions pour que le résultat obtenu ne tienne compte que des électrons rétrodiffusés élastiquement.

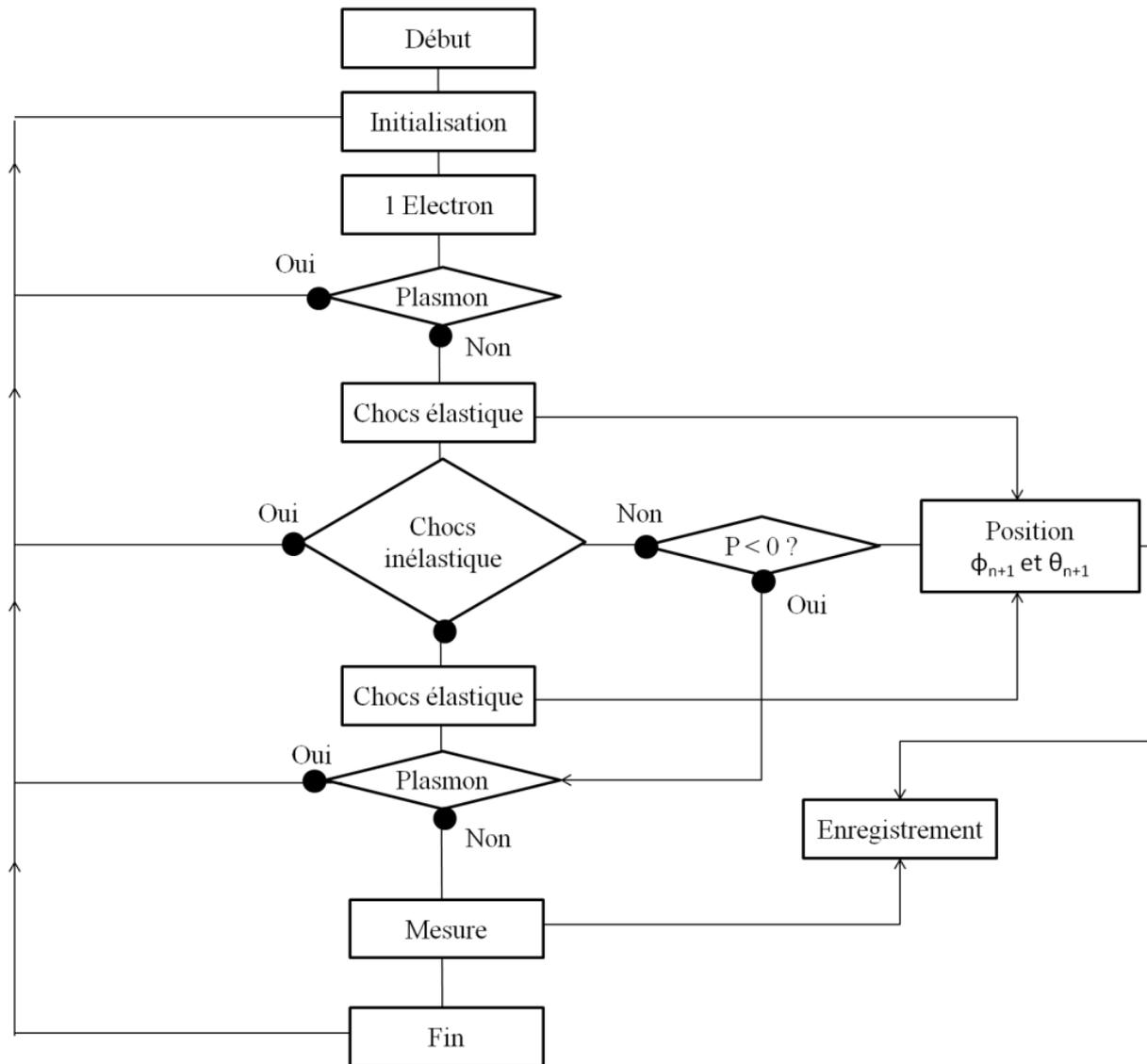


Figure II-4 : Algorithme du parcours des électrons élastiques

II-2-3. Position des électrons dans la matière

Le repérage des électrons dans la matière se fait à l'aide des angles d'Euler pour prendre en compte un mouvement de précession ainsi qu'un mouvement de nutation. A l'aide des matrices décrivant les trois mouvements de base d'Euler, il est possible de construire la matrice transformant les coordonnées du point dans la base associée à ses rotations en coordonnées de ce point dans la base du référentiel lié à l'échantillon. Ainsi, la modélisation du mouvement des électrons dans la matière se fait étape par étape. La direction de

propagation des électrons est modifiée par les chocs élastiques. Cette direction est repérée à l'aide des angles θ' et φ' qui sont définis à partir du point précédent. Il est ensuite possible d'en déduire les angles θ_{n+1} et φ_{n+1} définis à partir du point d'impact de l'électron sur la surface de façon à repérer l'électron à l'intérieur de l'échantillon.

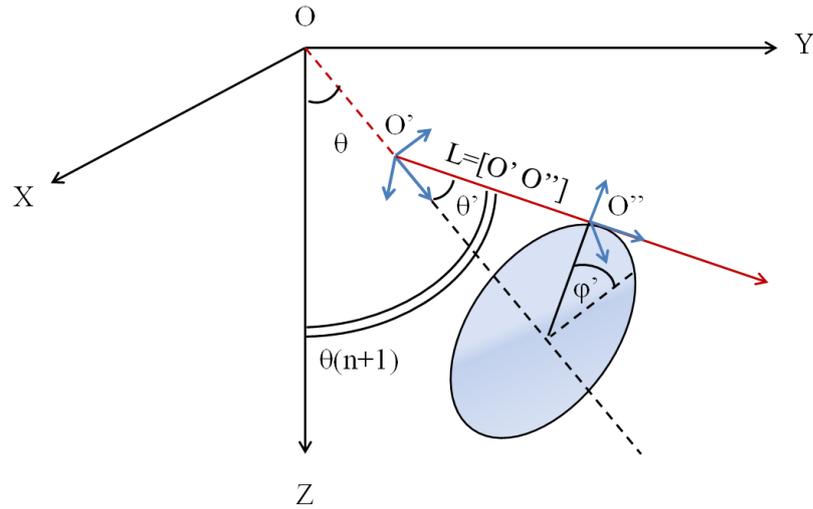


Figure II-5 : Représentation des angles de diffusion θ' et φ' après un choc élastique.

La figure II.5 présente les angles de diffusion après l'impact. L'électron est alors situé en O'' et nous cherchons les coordonnées de ce point dans le plan (X, Y, Z) d'origine lié à l'échantillon. Pour cela une projection cartésienne est faite en première étape pour rapporter l'électron dans le repère (x', y', z') , ensuite une transformation d'Euler est effectuée pour rapporter finalement dans le repère de l'échantillon (X, Y, Z) . Cette dernière transformation est assurée par les matrices de transformations suivantes :

$$M(X, Y, Z \rightarrow x', y', z') = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \cos \theta \sin \varphi & \cos \theta \cos \varphi & -\sin \theta \\ \sin \theta \sin \varphi & \sin \theta \cos \varphi & \cos \theta \end{pmatrix}$$

$$M(x', y', z' \rightarrow X, Y, Z) = \frac{\text{com}'[M]}{\det[M]} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\cos \theta \sin \varphi & \sin \theta \sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \theta \cos \varphi & -\sin \theta \cos \varphi \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$$

Nous obtenons alors les coordonnées du point O'' telles que :

$$\begin{aligned} x''_{X,Y,Z} &= x'_{X,Y,Z} + L(\sin \varphi(-\cos \theta \cos \varphi' \sin \theta' + \sin \theta \cos \theta') + \cos \varphi(\sin \varphi' \sin \theta')) \\ y''_{X,Y,Z} &= y'_{X,Y,Z} + L(\cos \varphi(\cos \theta \cos \varphi' \sin \theta' + \sin \theta \cos \theta') - \sin \varphi(\sin \varphi' \sin \theta')) \\ z''_{X,Y,Z} &= z'_{X,Y,Z} + L(\sin \theta \sin \theta' \cos \varphi' + \cos \theta \cos \theta') \end{aligned} \quad (\text{II.28})$$

Avec L est la distance parcourue entre deux chocs et O'(X, Y, Z) (voir figure II-5).

Ensuite la détermination des angles θ_{n+1} et φ_{n+1} permet la détermination de la position de l'électron par rapport au point d'origine O, qui correspond au point d'entrée du faisceau :

$$\begin{aligned} \cos \theta_{n+1} &= \cos \theta' \cos \theta - \sin \theta \cos \varphi \sin \theta' \\ \sin \theta_{n+1} &= \sqrt{1 - \cos^2 \theta_{n+1}} \\ \cos \varphi_{n+1} &= \frac{y''_{X,Y,Z}}{\sin \theta_{n+1}} \\ \sin \varphi_{n+1} &= \frac{x''_{X,Y,Z}}{\sin \theta_{n+1}} \end{aligned} \quad (\text{II.29})$$

II-2-4. Collection des électrons

Après avoir franchi toutes les barrières associées aux différentes interactions, l'électron élastique ressort de la surface avec les angles de sortie (θ_{out} , φ_{out}). Tous les angles de sortie θ_{out} sont repérés par rapport à la normale à la surface du matériau et tous les angles φ_{out} sont repérés par rapport au plan d'incidence des électrons (O, Y, Z) (figure II-6).

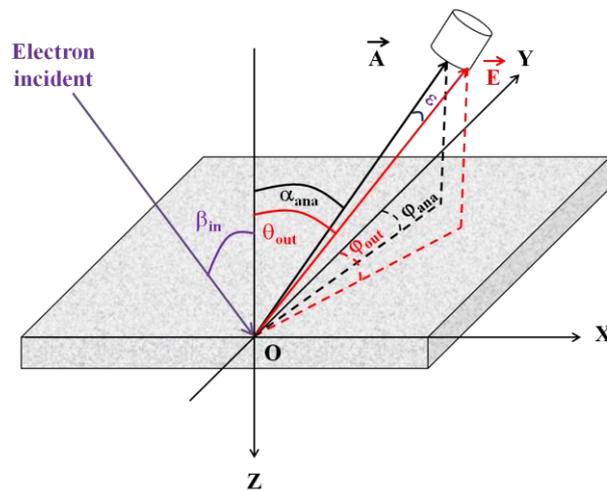


Figure II-6 : Repérages des angles de sortie (θ_{out} , φ_{out}) de l'électron rétrodiffusé élastiquement du matériau.

Expérimentalement, une partie seulement de ces électrons élastiquement réfléchis par la matière est collectée en fonction de l'analyseur employé. Ce processus de collection peut être réalisé à l'aide de différents analyseurs d'électrons. Il existe trois types d'analyseurs différents : Cylindrical Mirror Analyser (CMA), HemiSpherical Analyser (HSA), Retarding Field Analyser (RFA).

Afin de garantir la détection d'électrons réfléchis élastiquement dans le programme MC2, un bloc de code a été créé afin de définir les paramètres d'entrée de l'analyseur sélectionné ayant un angle d'acceptance ϵ . Ainsi comme les analyseurs HSA et CMA sont à symétrie cylindrique, nous définissons le vecteur passant par le centre de l'analyseur \vec{A} tel que :

$$\begin{aligned} x_A &= \|\vec{A}\| \sin \theta_{ana} \cos \varphi_{ana} \\ y_A &= \|\vec{A}\| \sin \alpha_{ana} \sin \varphi_{ana} \\ z_A &= \|\vec{A}\| \cos \alpha_{ana} \end{aligned} \quad (\text{II.30})$$

Avec l'angle α_{ana} entre le vecteur analyseur \vec{A} et la normale à l'échantillon et l'angle analyseur φ_{ana} entre l'axe Y et \vec{A} .

Pour comptabiliser les électrons collectés par l'analyseur, nous nous sommes servis du produit scalaire entre le vecteur du centre de l'analyseur \vec{A} et celui de la direction de l'électron \vec{E} (figure II-6). Les vecteurs \vec{A} et \vec{E} sont unitaires.

Etant donné que nous connaissons les angles de sortie θ_{out} et φ_{out} , nous pouvons en déduire les coordonnées de sortie de l'électron « E » :

$$\begin{aligned} x_E &= \|\vec{E}\| \sin \theta_{out} \cos \varphi_{out} \\ y_E &= \|\vec{E}\| \sin \theta_{out} \sin \varphi_{out} \\ z_E &= \|\vec{E}\| \cos \theta_{out} \end{aligned} \quad (\text{II.31})$$

Par suite, nous calculons l'angle entre les deux vecteurs :

$$\begin{aligned}\vec{E} \cdot \vec{A} &= \|\vec{E}\| \|\vec{A}\| \cos \varepsilon \\ \vec{E} \cdot \vec{A} &= \|\vec{E}\| \|\vec{A}\| (x_E x_A + y_E y_A + 0) \\ \cos \varepsilon &= (x_E x_A + y_E y_A + z_E z_A) \\ \varepsilon &= \arccos(x_E x_A + y_E y_A + z_E z_A)\end{aligned}\tag{II.32}$$

Donc pour que les électrons soient collectés par l'analyseur, il faut que l'angle ε soit inférieur ou égal à l'ouverture angulaire de l'analyseur HSA ou CMA utilisé.

Pour l'analyseur RFA, l'angle d'acceptance est grand, ce qui lui permet de collecter une grande partie des électrons réfléchis de la surface. Cet analyseur est ainsi très adapté pour faire de la spectroscopie EPES. La figure II-7 représente un schéma d'un analyseur RFA. Les électrons collectés correspondent à ceux dont l'angle d'échappement est compris dans les intervalles suivants: $\theta_{\text{out}} \in [2^\circ, 55^\circ]$ et $\varphi_{\text{out}} \in [0, 2\pi]$.

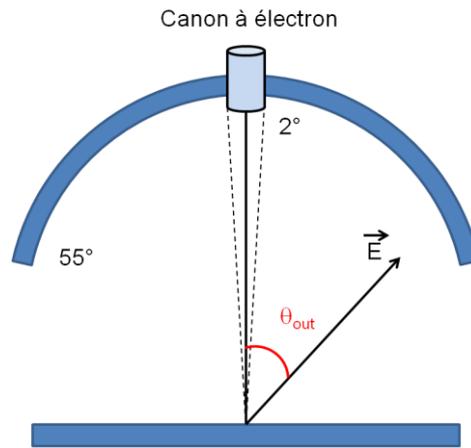


Figure II-7 : Vue en coupe de l'analyseur à champ retardateur RFA

Dans le programme MC2, les électrons collectés par le RFA sont comptabilisés par la méthodologie donnée précédemment. Sauf que pour cet analyseur, le canon à électrons représente un obstacle pour une partie des électrons collectés (figure II-7). Pour résoudre ce problème, deux produits scalaires sont utilisés : Le premier donne le nombre total des

électrons collecté sur la totalité de l'ouverture du RFA et le deuxième donne le nombre d'électrons réfléchis dans le cône défini par le canon à électrons. Ensuite par une simple soustraction entre ces deux produits nous obtenons le nombre des électrons élastiques collectés par le RFA.

II-2-5. Modélisation de la structure de l'échantillon

La modélisation des processus d'interaction nécessite une grande connaissance de la structure de l'échantillon telle que la distance interréticulaire et l'arrangement des couches atomiques. En effet, au moment des tirages aléatoires, la connaissance de la couche mise en jeu permet de bien choisir les paramètres d'entrée nécessaires à la simulation tels que les sections efficaces différentielles ou le libre parcours moyen de l'électron. Pour cela, les simulations Monte-Carlo nécessitent un modèle prédéfini de la matière étudiée. Ainsi, notre simulation Monte-Carlo repose sur une description couche par couche de la surface de l'échantillon : le MC2 considère la matière comme une superposition de plans atomiques (figure II-8).

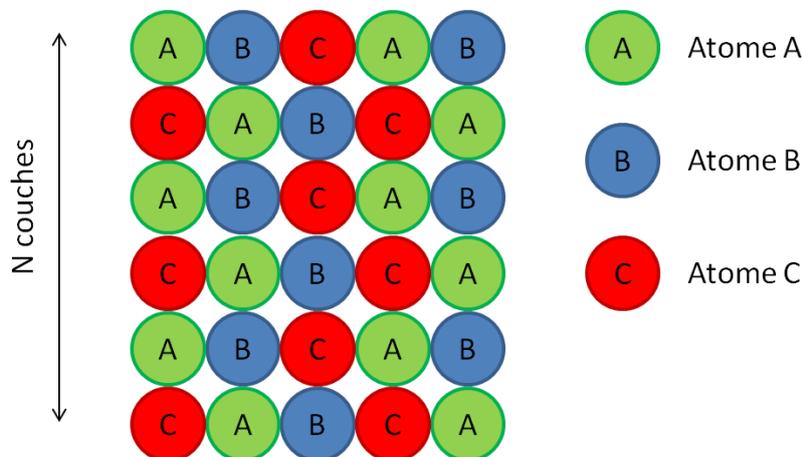


Figure II-8 : Modélisation couche par couche de la matière

Dans le MC2 les couches atomiques sont indépendantes les unes des autres. Les événements inélastiques intervenant entre deux couches sont réalisés en prenant en compte les paramètres de la couche précédemment franchie ; *i.e.* le calcul de la barrière inélastique (Eq

II.6) utilise le libre parcours moyen λ_i et à la distance interréticulaire d définissant la couche précédemment franchie. Ainsi dans le cas d'un matériau homogène, λ_i et d resteront inchangés tout au long de la simulation. Dans le cas d'un dépôt d'un matériau sur un substrat, ce processus permet de prendre en compte le changement des valeurs du λ_i et de d lorsque l'électron passe d'un matériau à l'autre.

Lors des chocs élastiques qui dépendent uniquement de la couche où se trouve l'électron, le calcul de la barrière associée (Eq II.5) nécessite la connaissance du nombre d'atomes N dans le plan de Miller sélectionné, de la surface S du plan atomique et de la section efficace de diffusion σ . Les deux premiers paramètres N et S sont définis par le réseau cristallin de la couche considérée. Les calculs de σ ont été faits indépendamment pour chaque atome par Scofield [46].

Dans le cas d'un matériau complexes, c'est-à-dire possédant plusieurs types d'atomes, une valeur moyenne de σ est calculée en fonction de la composition chimique de la couche atomique mise en jeu. Pour effectuer ce calcul, nous avons utilisé la somme pondérée donnée par la formule suivante :

$$\sigma(E) = \frac{\sum_i N_i M_i \sigma_i(E)}{\sum_i N_i M_i} \quad (\text{II.33})$$

Avec :

N_i : concentration atomique de l'atome i par couche.

M_i : Masse d'atome i .

D'autre part les plasmons de surface pris en compte sont ceux associés à la première monocouche atomique qui constitue l'interface avec le vide. Nous considérons ainsi que ses modes oscillatoires ne sont pas influencés par les autres couches présentes dans le volume du matériau.

II-3. Résultats des simulations Monte-Carlo

Le programme MC2 peut être utilisé pour calculer plusieurs paramètres physiques très utiles pour la compréhension de la matière.

Tous les résultats présentés dans cette partie mettant en jeu l'analyseur hémisphérique HSA comme détecteur d'électrons ont été réalisés avec un angle d'acceptance (l'ouverture de l'analyseur) de 4° [2]. L'angle entre le canon et l'axe de l'analyseur est fixé à 60° pour respecter la configuration expérimentale de notre bâti ultra vide.

II-3-1. Le coefficient de réflexion élastique (η_e)

Le coefficient de réflexion élastique η_e est le pourcentage d'électrons réfléchis élastiquement par rapport au nombre d'électrons incidents. Ainsi ce coefficient est obtenu théoriquement l'aide de la formule suivante :

$$\eta_e (\%) = \frac{N_r}{N_{in}} \times 100 \quad (\text{II.34})$$

Avec N_r le nombre d'électrons rétrodiffusés élastiquement et collectés par la fenêtre d'entrée de l'analyseur utilisé et N_{in} le nombre d'électrons incidents qui représente le nombre d'itérations effectuées lors du calcul Monte-Carlo.

II-3-1-1. Choix du nombre d'électrons incidents optimal pour la simulation avec un HSA.

Comme le programme de simulations MC2 est basé sur la méthode Monte-Carlo, subséquemment la fiabilité des résultats donnés par ce dernier est optimale à partir d'un nombre bien défini d'itérations. L'optimisation du nombre d'électrons incidents était donc nécessaire avant de commencer toutes études théoriques. Pour cela, nous avons réalisé une série de simulations avec différents nombres d'électrons incidents permettant la convergence des calculs Monte-Carlo afin d'avoir des résultats performants et reproductibles.

La figure II-9 représente les variations du coefficient de réflexion élastique collecté par un HSA : $\eta_e^{\text{HSA}}(\%)$ pour des substrats d'argent (Ag), de silicium (Si) et d'or (Au) suivant l'orientation cristallographique (111) en fonction de l'énergie primaire des électrons incidents pour différents nombres d'itérations (1, 5, 10, 20 et 50 millions).

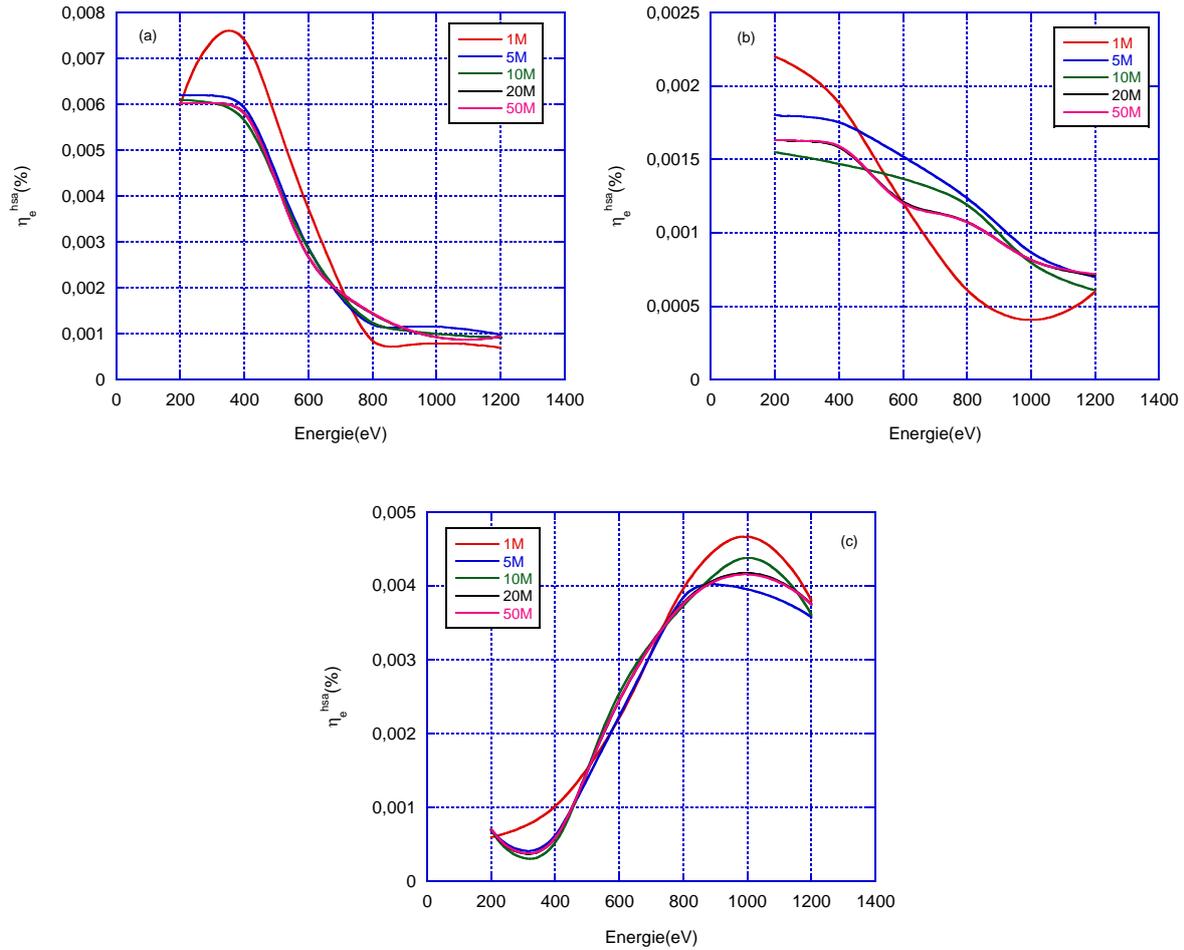


Figure II-9 : Variation de $\eta_e^{\text{HSA}}(\%)$ en fonction de l'énergie primaire des électrons incidents pour différents nombres d'itérations (1, 5, 10, 20 et 50 millions) : (a) l'argent (Ag), (b) silicium (Si) et (c) l'or (Au)

Ces calculs montrent que $\eta_e^{\text{HSA}}(\%)$ convergent vers les mêmes valeurs quelque soit la matière étudiée à partir de 20 millions d'itérations. En effet, l'écart entre les valeurs obtenues avec 20 millions d'itérations et les valeurs obtenues respectivement avec 1, 5, 10 et 50 millions d'itérations est d'environ 51 %, 20 %, 17 % et 0.5% respectivement à 800 eV. De même, les calculs ont montré aussi des écarts pour les autres énergies.

Cette optimisation de N_{in} a permis de montrer qu'à partir de 20 millions d'itérations, les valeurs obtenues sont quasiment les mêmes avec un écart qui ne dépasse pas 0.5%. Ainsi tous les calculs présentés dans la suite ont été effectués avec ce nombre d'électrons.

Cependant, il est à noter que ce nombre élevé d'itérations a engendré un temps de calcul très long d'environ 24 heures pour un seul point correspondant à une seule énergie. Par comparaison, pour un RFA qui a une large acceptance ces calculs nécessitent seulement 1 million d'itérations pour converger, ce qui représente un temps de calcul beaucoup plus court d'environ une heure.

Pour réduire ce temps de calcul, trouver une machine beaucoup plus puissante qu'un micro-ordinateur était nécessaire. Nous avons fait appel au CRRRI (Centre Régional de Ressources Informatiques). Ce centre de calculs de type régional, propose ainsi aux établissements académiques clermontois divers services dans des domaines tels que : réseaux, développement informatique et calcul scientifique. Ainsi, des ressources locales de 135 cœurs de 750 Go étaient disponibles. Ceci nous a permis donc de lancer plusieurs simulations simultanément et de gagner énormément de temps. Ainsi le temps nécessaire pour obtenir un point est d'environ une heure.

Le lancement de MC2 sur ces grilles de calculs nécessite ainsi la compilation de ce dernier pour qu'il soit exécutable sur cette machine. Toutes les étapes de compilation sont décrites dans l'annexe 1.

II-3-1-2. Paramètres influençant le coefficient de réflexion élastique $\eta_e(\%)$

La figure II-10 représente les résultats de la simulation du coefficient de réflexion élastique total $\eta_e^{\text{tot}}(\%)$ (figures II-10 a, c et e) et celle obtenue en modélisant un HSA $\eta_e^{\text{HSA}}(\%)$ (figures II-10 b, d et f) en fonction de l'énergie primaire des électrons en incidence normale pour l'argent, l'or et le silicium pour trois orientations cristallographiques (100), (110) et (111).

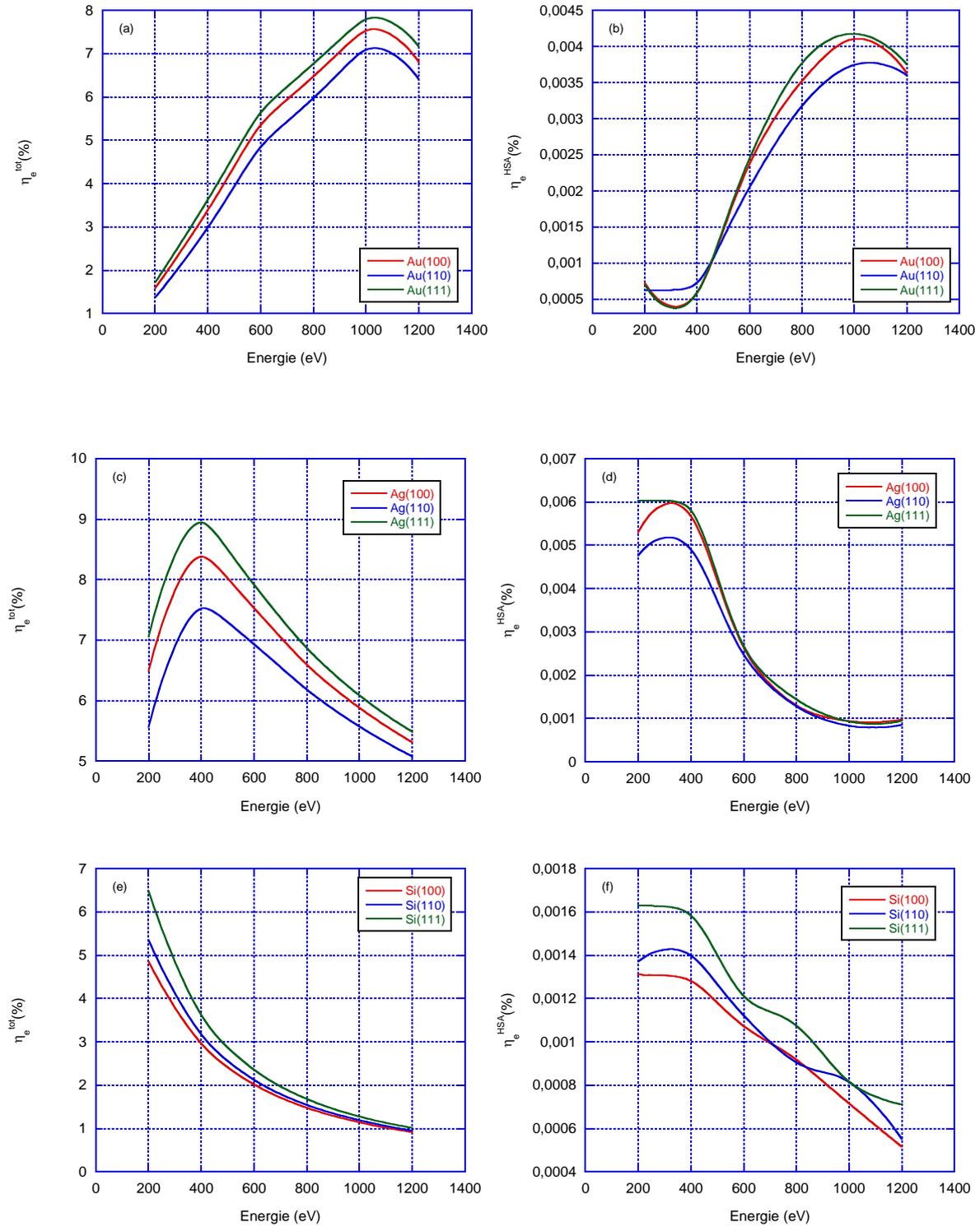


Figure II-10 : Variations de η_e^{tot} (%) et de η_e^{HSA} (%) pour l'or (Au), l'argent (Ag) et le silicium (Si) suivant les orientations cristallographiques (100), (110) et (111) en fonction de l'énergie primaire des électrons incidents.

Comme première observation, nous pouvons dire que le pourcentage total d'électrons rétrodiffusés élastiquement de la surface est de l'ordre de quelques pourcents. Les résultats des simulations Monte-Carlo montrent aussi que le coefficient de réflexion élastique $\eta_e(\%)$ dans la gamme ($200 \text{ eV} < E_p < 1200 \text{ eV}$) dépend de plusieurs paramètres :

Energie primaire (E_p) : le coefficient $\eta_e(\%)$ varie en fonction de l'énergie primaire de l'électron. Ce résultat est en cohérence avec les équations présentées dans la partie (II-1). De ce fait, $\eta_e(\%)$ est fortement influencé par les barrières qui définissent les chocs inélastiques, élastiques et les plasmons de surface qui dépendent principalement de l'énergie primaire de l'électron incident.

Nombre atomique (Z) : $\eta_e(\%)$ dépend du matériau analysé. En effet, ce coefficient diminue en fonction de l'énergie primaire pour les éléments de faible nombre atomique tel que le silicium ($Z_{Si}=14$). A l'inverse, pour un matériau de nombre atomique plus important tel que l'or ($Z_{Au}=79$), les valeurs du coefficient de réflexion élastique augmentent avec l'énergie primaire des électrons puis décroissent à partir de 1000 eV . Concernant l'argent ($Z_{Ag}=47$) qui possède un nombre atomique compris entre celui du Si et de l'Au, nous pouvons voir que $\eta_e(\%)$ augmente dans un premier temps puis diminue après 400 eV .

Orientation cristallographique : Pour un même matériau, $\eta_e(\%)$ est influencé par l'orientation cristallographique. Prenons en exemple l'or et l'argent qui présentent une structure cristallographique cubique à faces centrées, le plan (111) a un rendement élastique plus important que le plan (100) qui a lui-même un rendement plus élevé que le plan (110). A l'inverse, pour le silicium, ayant une structure diamant, $\eta_e(\%)$ est plus important pour l'orientation (110) que pour l'orientation (100). Ces observations sont en bon accord avec les variations de la barrière de diffusion élastique des électrons (Eq II.6) qui dépend de la compacité des plans atomiques.

Fenêtre de collection de l'analyseur hémisphérique « HSA » : la comparaison entre $\eta_e^{\text{tot}}(\%)$ et $\eta_e^{\text{HSA}}(\%)$ (Figure II-10) montre une grande diminution de l'ordre de 97% entre le nombre total des électrons élastiquement réfléchis par la surface et le nombre détecté par le HSA. Cette diminution peut être expliquée par le faible angle d'acceptance du HSA, permettant de collecter une quantité très limitée des électrons rétrodiffusés par la surface.

De plus, l'allure de $\eta_e^{\text{HSA}}(\%)$ en fonction de l'énergie cinétique présente un changement par rapport à celle de $\eta_e^{\text{tot}}(\%)$. Ce changement dépend fortement de la variation angulaire des

électrons rétrodiffusés élastiquement. Cette observation permet de présager de la grande sensibilité du HSA aux angles d'incidence et de collection en particulier aux faibles énergies primaires. Ce point va être abordé plus en détail dans la partie (II-3-2-3).

II-3-2. Suivi des électrons dans la matière.

Parmi les points forts du MC2, son algorithme basé sur l'arrangement de la matière sous forme de couches atomiques lui permet de suivre le cheminement des électrons dans la matière avec précision (Figure II-4). A chaque itération la position et les angles qui caractérisent la direction et le sens de diffusion de l'électron sont enregistrés.

Ainsi, la précision de localisation des électrons dans les matériaux étudiés permet de déterminer plusieurs paramètres très utiles pour l'analyse de surface tels que : la résolution en profondeur, la résolution latérale et la distribution angulaire 3D de ceux-ci.

II-3-2-1. La résolution en profondeur

La résolution en profondeur est l'un des facteurs importants des spectroscopies électroniques. En effet, la connaissance du nombre de couches atteintes est importante car elle définit la finesse des résultats obtenus par la technique EPES et permet également la mise en œuvre de la technique « Multi-Mode Elastic Peak Electron Spectroscopy », définie par l'acronyme MM-EPES [37,38]. Cette technique dérivée de l'EPES permet de travailler en modulant l'énergie primaire des électrons.

La figure II-11 présente le nombre de couches atteintes à 200 eV et 1200 eV pour le Si et l'Ag suivant les orientations cristallographiques (100), (110) et (111) obtenues avec une incidence normale ($\beta_{in}=0^\circ$), ainsi qu'avec une incidence de 75° pour l'orientation cristallographique (100).

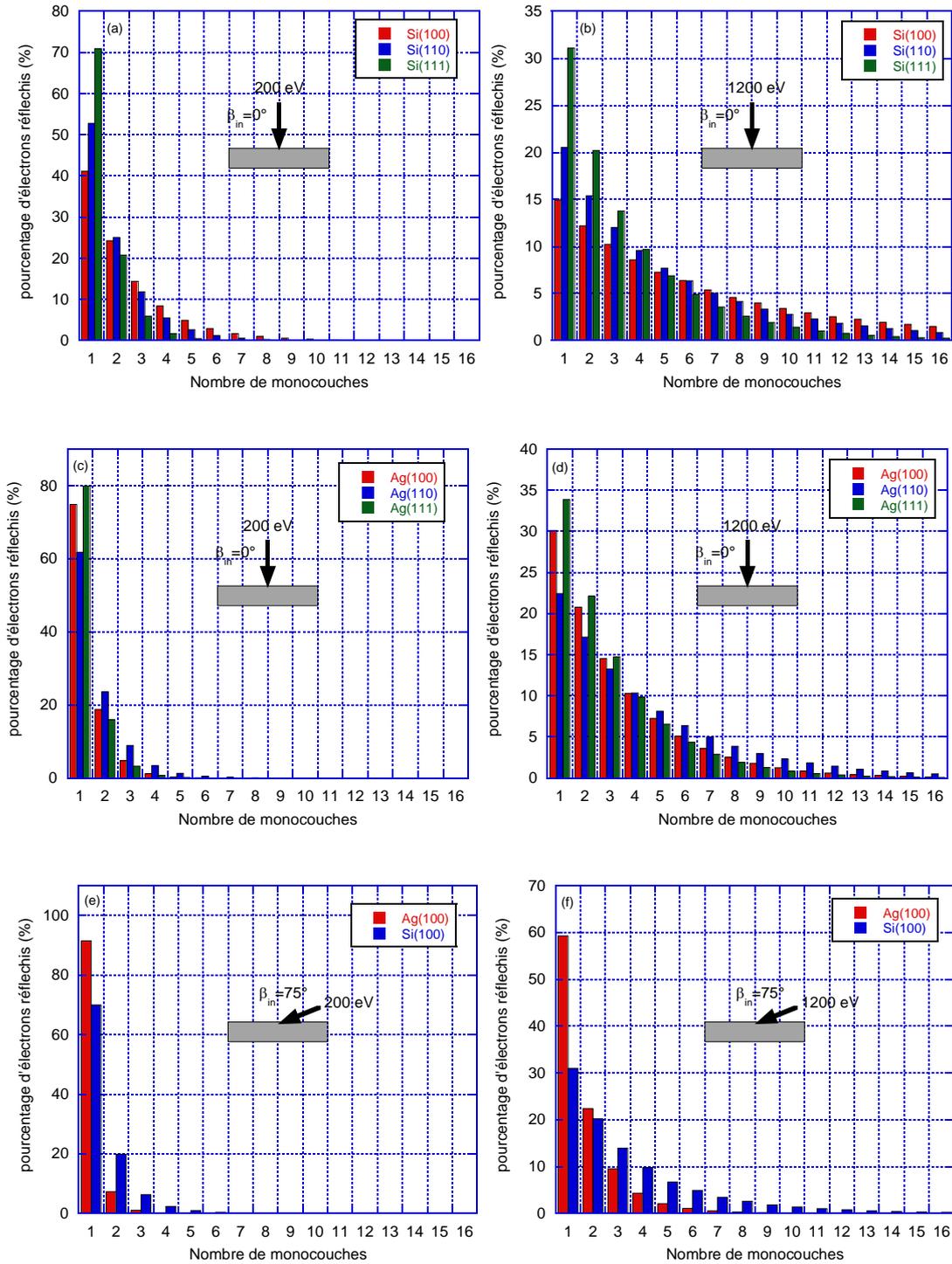


Figure II-11 : Pourcentage d'électrons rétrodiffusés élastiquement en fonction du nombre de monocouches atteintes : pour une incidence $\beta_{in}=0^\circ$ pour les orientations cristallographiques (100), (110) et (111) : (a) Si à 200 eV, (b) Si à 1200 eV, (c) Ag à 200 eV et (d) à 1200 eV et pour une incidence $\beta_{in}=75^\circ$ pour l'orientation cristallographique (100) pour le Si et l'Ag (f) à 200 eV et (e) à 1200 eV.

Comme première remarque, nous pouvons voir que le pouvoir de pénétration des électrons augmente en fonction de l'énergie quelque soit le matériau, son orientation cristallographique et l'angle d'incidence du faisceau d'électrons. Cela est expliqué par le fait que le libre parcours moyen des électrons dans le matériau augmente avec l'énergie [45]. Dans la simulation Monte-Carlo, ce phénomène se traduit par une diminution de la hauteur de barrière à franchir, l'électron aura donc moins de chance de subir des interactions inélastiques.

Nous observons aussi que le nombre de couches atteintes diffère selon les orientations cristallographiques (figure II-11-a, b, c et d). Pour l'argent à 200 eV, suivant l'orientation (111), le pourcentage d'électrons qui reviennent de la première couche (80 %) est supérieur à celui de l'orientation (100) (75 %), qui est à son tour plus grand que celui obtenu pour l'orientation (110) (62 %). Nous pouvons expliquer ce changement de pouvoir de pénétration par deux facteurs. Le premier facteur est la différence entre les distances inter-réculaires décrites dans le tableau II-1. Plus la distance entre les plans augmente plus la probabilité de faire des chocs inélastiques augmente et le pouvoir de pénétration diminue. Le deuxième facteur est attribué à la compacité atomique (Eq II.6). En effet, la probabilité de faire des chocs élastiques augmente avec le nombre d'atome par unité de surface (Eq. II.5) et, par conséquence, la probabilité que l'électron soit rétrodiffusé élastiquement par la surface augmente.

Nous pouvons apercevoir aussi qu'à basse énergie (200eV), presque la totalité des électrons réfléchis reviennent des trois premières monocouches du matériau. Ainsi 80 %, 90 % et 98 % des électrons reviennent du silicium à 200 eV pour les orientations cristallographiques (100), (110) et (111) respectivement. De même pour l'argent à 200 eV, ce pourcentage prend les valeurs 98 %, 93.5 % et 99 % pour les orientations (100), (110) et (111) respectivement. Tandis qu'à haute énergie (1200 eV), les électrons sondent la matière plus en profondeur et le pouvoir de pénétration atteint environ une dizaine de monocouches.

Cette étude théorique montre également qu'en jouant sur l'angle d'incidence, le pouvoir de pénétration des électrons est différent. En effet, avec une incidence rasante de 75° le pouvoir de pénétration diminue d'une façon remarquable par rapport à celui observé à incidence normale (Figure II-11-f et e). A titre d'exemple, nous pouvons voir que pour l'Ag (100) à 200 eV, 91% des électrons réfléchis proviennent de la première couche et 100% des deux premières monocouches atomiques tandis que le pouvoir de pénétration est de l'ordre de quatre monocouches pour 0° d'incidence. A 1200 eV le nombre de couches sondées diminue

passant d'une dizaine de monocouches pour $\beta_{in}=0^\circ$ à seulement 6 monocouches pour $\beta_{in}=75^\circ$. De même, on peut voir cet effet pour le Si (100). Ceci est dû au fait que les électrons diffusent dans la même direction que le faisceau incident et donc pour une incidence rasante la diffusion latérale est privilégiée.

Ainsi la simulation Monte-Carlo a mis en évidence la grande sensibilité de la technique EPES à la monocouche atomique près. Cette sensibilité est modulable avec le choix de l'énergie primaire des électrons et l'angle d'incidence du faisceau. Subséquemment, à faible énergie, deux à trois monocouches peuvent être sondées par la technique EPES, tandis qu'à haute énergie une dizaine de monocouches atomiques seront analysées. Il est donc possible en modulant l'énergie primaire des électrons et l'angle d'incidence, de jouer sur la profondeur atteinte par les électrons et donc d'analyser les couches atomiques de la zone superficielle de la surface étudiée.

II-3-2-2. Résolution latérale

La figure II-12 représente des cartographies du pourcentage du nombre total d'électrons rétrodiffusés en chaque point de la surface $\gamma(\%)$. Ces cartographies sont réalisées respectivement pour le Si (100) à 200 eV et 1200 eV pour une incidence normale ($\beta_{in}=0^\circ$) et à l'Ag (100) à 200 eV et 1200 eV pour une incidence normale ($\beta_{in}=0^\circ$) et une incidence de 75° ($\beta_{in}=75^\circ$). La position d'échappement des électrons est repérée par rapport au point d'impact du faisceau incident (0,0).

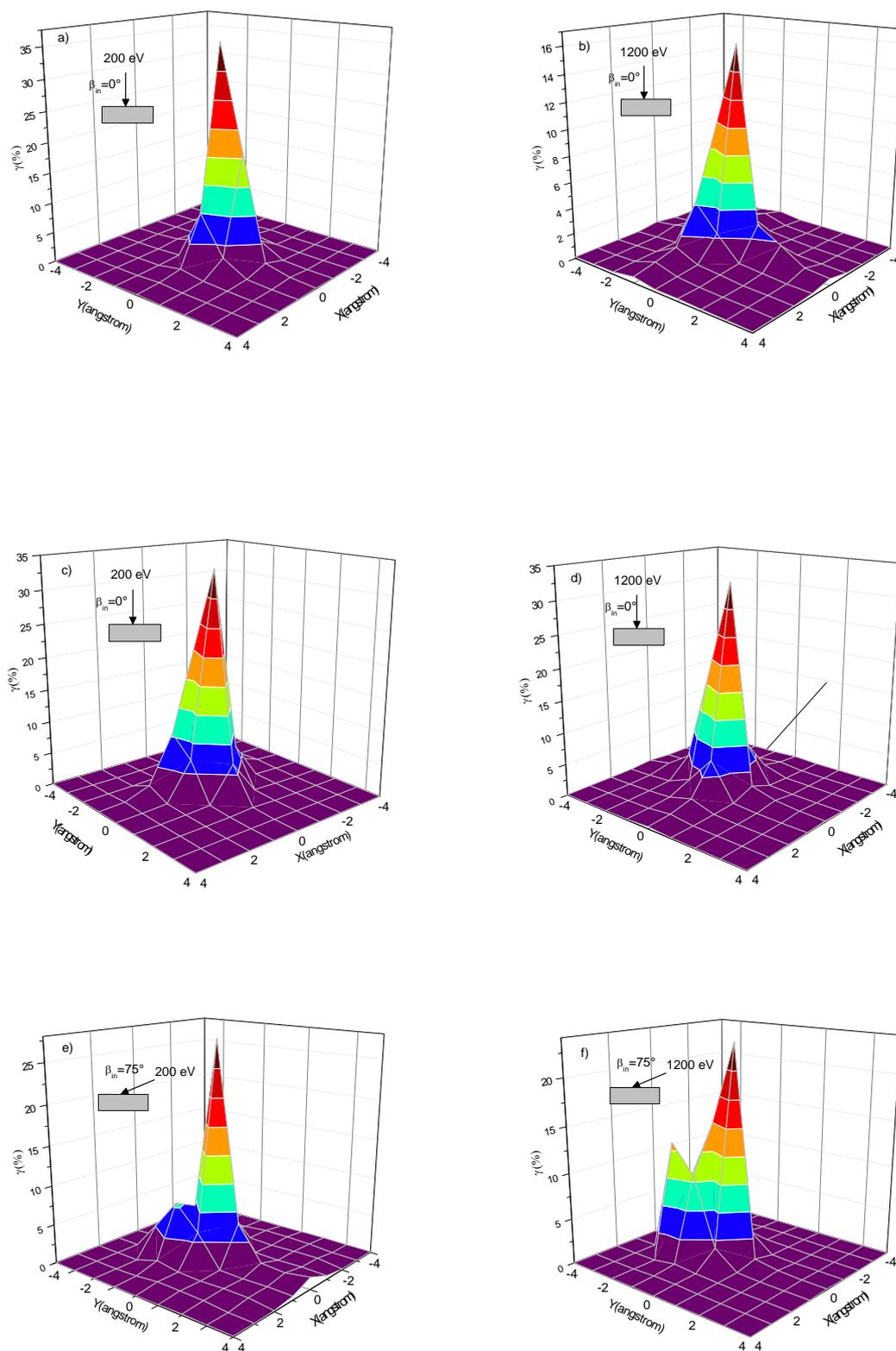


Figure II-12 : Zone de sortie des électrons réfléchis élastiquement pour une incidence de 0° ($\beta_{in}=0^\circ$): (a) Si à 200 eV, (b) Si à 1200 eV, (c) Ag à 200 eV et (d) à 1200 eV et pour une incidence 75° ($\beta_{in}=75^\circ$): (e) Ag à 200 eV et (f) Ag à 1200 eV

La simulation Monte-Carlo montre que pour une incidence normale ($\beta_{in}=0^\circ$), le rayon de la surface d'échappement est de l'ordre de 2\AA à 200 eV et 1200 eV pour le Si et l'Ag. En outre à 200 eV 35% des électrons réfléchis élastiquement reviennent exactement du point d'impact tandis qu'ils ne sont plus que 16% à 1200 eV pour le silicium. Cette valeur passe de 33% à 29% pour l'Ag. De plus, 89% et 90% des électrons reviennent dans un rayon de 1 Angström autour du point d'impact à 200 eV tandis que 45% et 70% reviennent du même rayon à 1200 eV, respectivement, pour le Si et l'Ag. Ceci est dû au fait que les électrons diffusent plus profondément lorsque l'énergie du faisceau incident est plus grande. Ainsi, la probabilité que ces électrons subissent des déviations par rapport au point d'impact devient plus importante.

Pour une incidence $\beta_{in}=75^\circ$ par rapport à la normale à la surface, on remarque la présence de deux sommets sur la cartographie d'échappement des électrons. Le premier correspond aux électrons revenant autour du point d'impact (0, 0) et le deuxième a pour coordonnées (0, -1). Avec l'augmentation de l'énergie cinétique, les électrons revenant de ce deuxième sommet augmente. En effet, à $\beta_{in}=0^\circ$ les électrons diffusent plus en profondeur tandis qu'à une incidence rasante telle que $\beta_{in}=75^\circ$ la diffusion latérale est privilégiée. Ceci est en accord avec le résultat présenté précédemment qui montre que le pouvoir de pénétration diminue quand l'incidence devient rasante. Cela explique la présence du deuxième sommet d'échappement ainsi que l'augmentation de la surface totale d'échappement des électrons qui est 2 fois plus importante que dans le cas d'une incidence normale.

Il est à noter que cette étude théorique a une importance majeure. Elle montre que la zone d'échappement ne dépasse pas les 3\AA , ce qui amène une très bonne résolution latérale de cette technique MM-EPES. Ainsi on peut prévoir que lors de la réalisation d'images MM-EPES, la résolution latérale sera due uniquement à la taille du faisceau d'électrons incidents.

II-3-2-3. Distribution Angulaire 3D

L'équipe « Surfaces et Interfaces » a mis au point un programme en langage Fortran permettant de visualiser le flux élastique total en trois dimensions. Ces flux sont donnés sous forme de tableau par notre simulation Monte-Carlo. Par conséquent, ces résultats nous permettent de réaliser une cartographie des électrons rétrodiffusés élastiquement de la surface en fonction des angles de sortie (θ_{out} , φ_{out}) [52]. Ceci nous permet de déterminer par exemple les angles d'émission pour lesquels le coefficient de réflexion élastique est maximum, mais aussi avoir une vue en fonction de l'angle d'incidence et à différentes énergies.

La figure II-13 représente le flux d'électrons rétrodiffusés élastiquement par une surface d'argent, d'or et de silicium pour l'orientation cristallographique (100) à 200 eV (figure II-13-a) et à 1200eV (figure II-13-b), ainsi que le flux issu de l'Ag à 200 eV pour différents angles d'incidence (β_{in}) : 0°, 35° et 75° (Figure II-14-c).

On retrouve les conclusions précédentes : la distribution angulaire dépend de la nature de la matière étudiée ainsi que de l'énergie primaire des électrons. De plus on peut voir aussi à partir de la figure II-14-c que, pour des angles d'incidence de 0° et 35°, le maximum d'électrons élastiques est obtenu dans la même direction que celle du faisceau incident. Tandis que pour un angle de 75°, ce maximum se trouve vers l'avant.

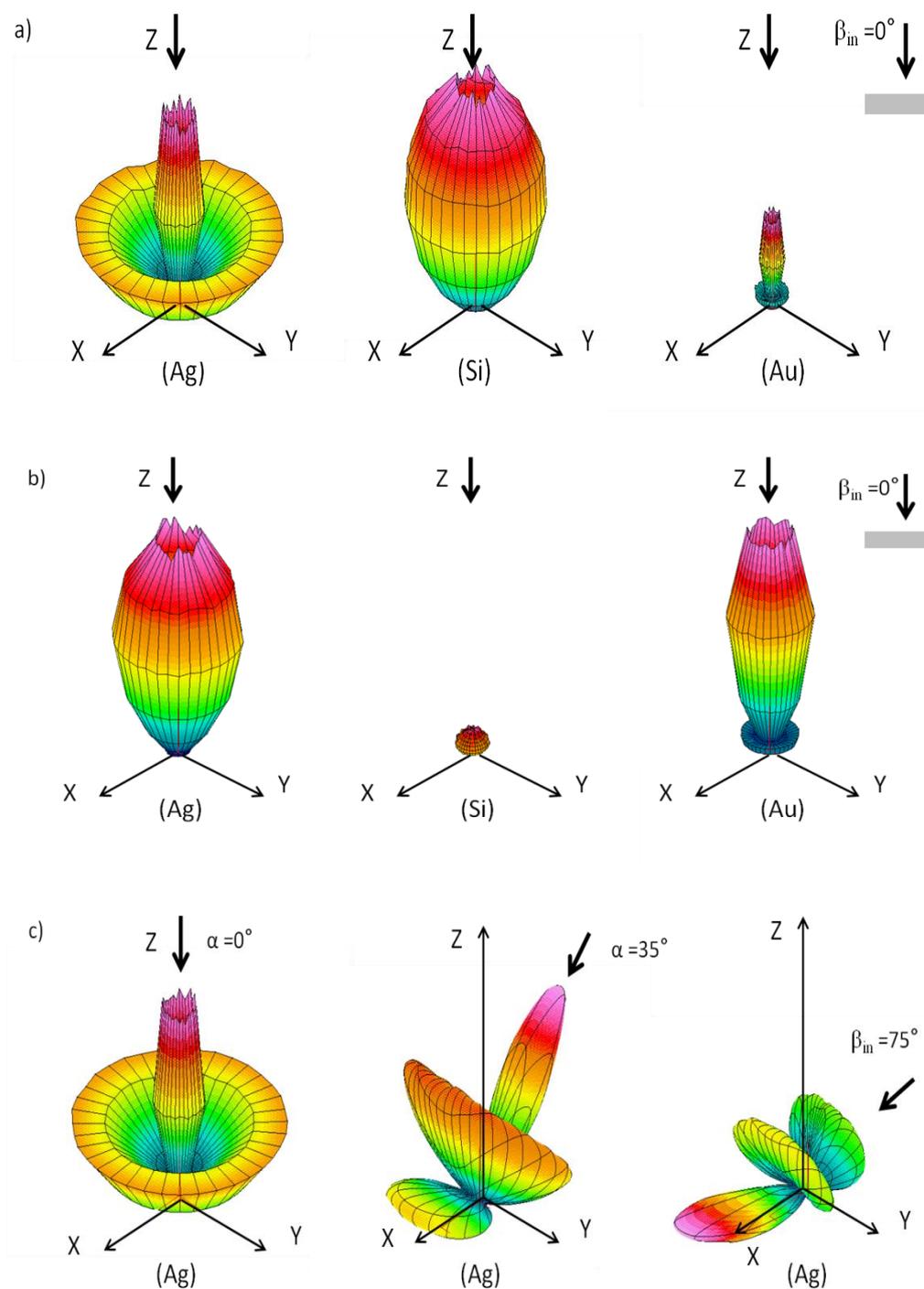


Figure II-13 : Distribution angulaire en 3D des électrons réfléchis élastiquement pour : (a) Ag, Si et Au à 200 eV, (b) Ag, Si et Au à 1200 eV, (c) Ag à 200 eV pour des angles d'incidence 0° , 35° et 75° .

II-3-3. Le libre parcours moyen inélastique des électrons (IMPF- λ_i)

L'IMPF- λ_i est un paramètre fondamental utile pour toutes les études quantitatives en spectroscopies électroniques. Ainsi, la détermination précise du libre parcours moyen inélastique permet une meilleure interprétation des résultats obtenus.

L'IMPF- λ_i peut être déterminé principalement grâce à deux techniques. La première est basée sur les valeurs optiques expérimentales [53] et la deuxième est basée sur les spectroscopies électroniques [54]. La spectroscopie EPES a donc été largement utilisée pour déterminer l'IMPF- λ_i [19,55–57].

Ainsi, avec le MC2, ce paramètre peut être déterminé. Les valeurs du coefficient de réflexion élastique obtenu expérimentalement sont introduites dans le programme. Ensuite, une boucle est lancée pour ajuster le coefficient théorique avec le coefficient expérimental en changeant à chaque fois la valeur de l'IMPF- λ_i .

Dans ce travail le programme MC2 ne sera pas utilisé pour le calcul de l'IMPF- λ_i puisqu'il ne se situe pas dans les objectifs de ma thèse. Les valeurs utilisées seront celles déterminées par Tanuma-Powell-Penn (TPP-2M) [45].

II-3-4. Etude des surfaces complexes

Précédemment nous avons présenté les nombreux paramètres pouvant être déterminés par le MC2 tels que le coefficient de réflexion élastique $\eta_e(\%)$, la résolution en profondeur, la résolution latérale, la distribution angulaire des électrons et aussi le libre parcours moyen (IMPF- λ_i). Cependant nous nous sommes limités aux surfaces planes ce qui n'est pas toujours le cas dans la réalité.

En plus des surfaces planes, le MC2 peut être aussi utilisé pour étudier des surfaces plus complexes grâce à un éventail de modèles théoriques. Parmi ces modèles, on peut citer le modèle qui traite les surfaces avec des créneaux et qui a été développé par l'ancien doctorant de l'équipe S. Chelda [23,58].

Récemment nous avons mis au point un autre modèle décrivant des surfaces nanoporeuses [38]. Ce dernier modèle a été créé pour répondre au besoin d'un autre projet de l'équipe qui est la réalisation de surfaces nanoporeuses avec différentes tailles de pores en vue d'applications en capteur de gaz. Ces surfaces sont réalisées en deux grandes étapes. La première étape consiste à réaliser un masque d'alumine nanoporeux par voie électrochimique.

Ensuite, ce masque est déposé sur une surface plane et un bombardement ionique Ar^+ sous ultra-vide est réalisé. Le diamètre des pores sera alors fixé par les dimensions du masque tandis que la profondeur dépendra du temps et de l'énergie des ions lors du bombardement ionique. Après avoir oté le masque d'alumine, la figure II-14 présente des images obtenues en microscopie électronique à balayage (MEB) d'une surface de silicium après bombardement montrant des nanopores de 40 nm de diamètre ainsi qu'une image MEB en coupe montrant que ces pores ont une profondeur de 70 nm.

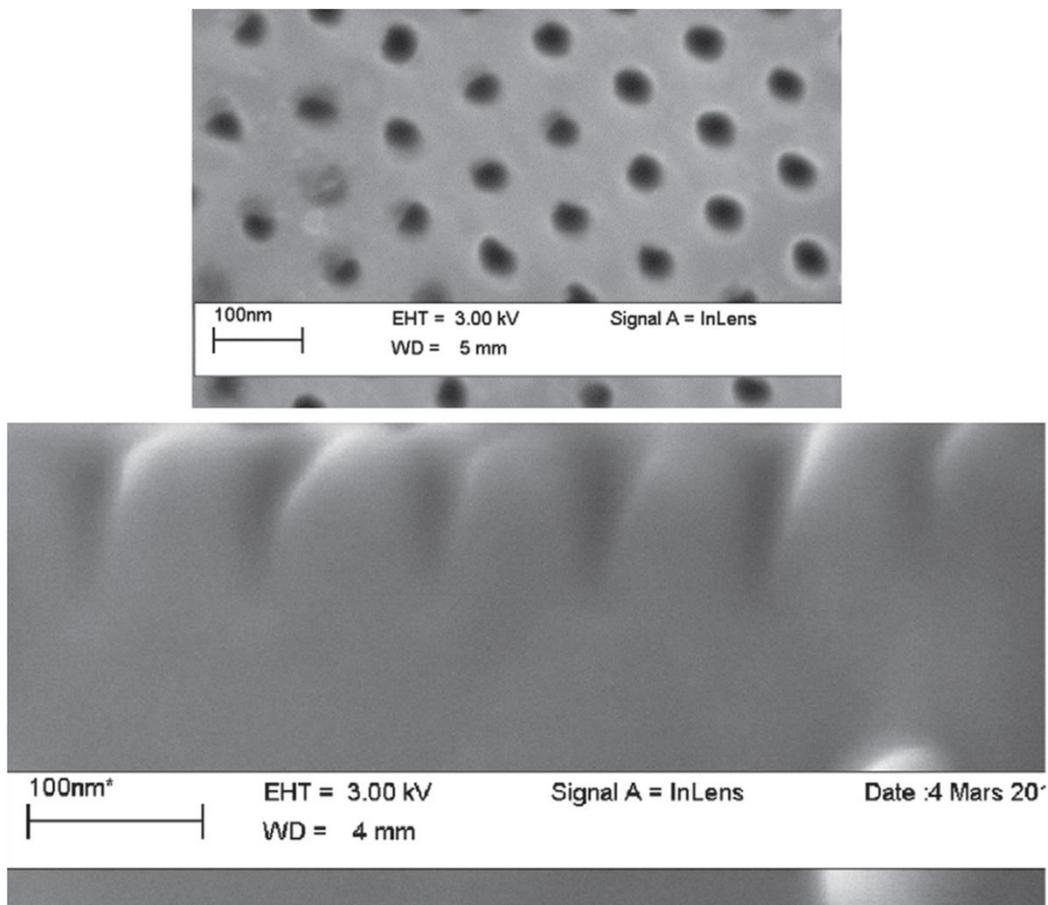


Figure II-14: Images MEB d'une surface nanopreuse de silicium et une coupe transversale de cette surface après un bombardement ionique.

Néanmoins, il est difficile de trouver une technique d'analyse in situ capable de donner ces informations (diamètre et profondeur des pores) au cours du processus de préparation sous ultra-vide. Pour cela, nous avons choisi la spectroscopie MM-EPES qui possède un atout de taille car c'est une méthode dont la mise en œuvre est simple et rapide et dont la sensibilité à l'aspect de surface est très grande. Par conséquent, nous avons développé un nouveau modèle qui nous permet d'étudier ces surfaces afin de pouvoir par la suite définir efficacement les dimensions des nanopores sans détruire l'échantillon.

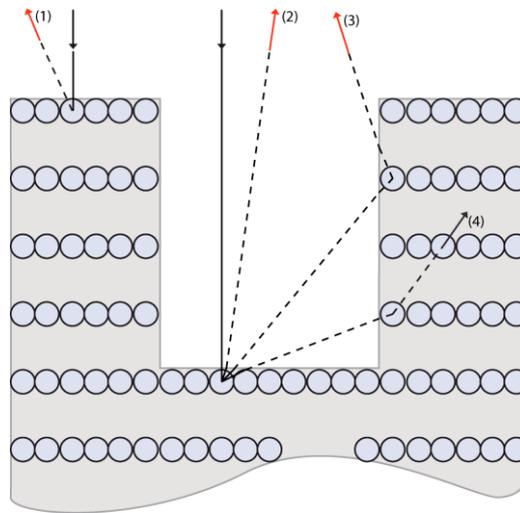


Figure II-15 : Schéma des zones d'interaction pour une surface nanopreuse.

La figure II-15 schématise le modèle adapté aux surfaces poreuses lors de la simulation Monte-Carlo. Dans ce cas, un tirage uniforme supplémentaire permet de déterminer la position d'impact de l'électron sur la surface. La zone (1) correspond à l'impact d'un électron en dehors d'un pore sur une surface considérée comme plane. Quand l'électron entre dans un pore, il ne subit aucune interaction et progresse donc dans la même direction et avec la même énergie jusqu'à atteindre le fond du pore (2). Les électrons arrivant sur les parois du pore sont considérés comme perdus. De plus, lorsqu'un électron ressort du fond du pore avec un angle de sortie trop grand (4), il est également considéré perdu. En effet, si l'électron touche le bord d'un trou en étant loin de la surface, il y a peu de chance pour qu'il puisse ressortir sans perte d'énergie. Néanmoins, il est possible qu'un électron ressorte après être retourné dans l'échantillon (3).

Avec cette étude théorique, on a montré que le coefficient de réflexion élastique dépend fortement de la largeur et de la profondeur des pores. Nous avons ainsi créé une base de données qui décrit ces effets et à chaque fois que l'on réalise ces structures, on peut déterminer les caractéristiques des pores à l'aide d'une mesure MM-EPES.

II-4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les différentes parties constituant l'algorithme du MC2 basées sur la simulation Monte-Carlo prenant en compte les phénomènes intervenant dans la spectroscopie EPES.

Nous avons également exposé les paramètres influençant la simulation MC2. Nous avons ainsi montré la grande sensibilité de la technique EPES vis-à-vis des différents paramètres tels que l'énergie du faisceau des électrons incidents, la nature de la matière étudiée, l'orientation cristallographique du substrat mais aussi la nature de l'analyseur utilisé. En effet, grâce au suivi du cheminement des électrons dans la matière, nous avons prouvé la grande résolution latérale de la technique MM-EPES. Aussi nous avons montré que la profondeur de pénétration des électrons dans la matière peut être modulée avec l'énergie du faisceau primaire des électrons incidents ainsi qu'avec l'angle d'incidence. En fonction de ces paramètres le nombre de monocouches analysées peut varier de 2 monocouches à une dizaine de monocouches atomiques. Finalement nous avons montré que le MC2 peut être utilisé pour étudier des surfaces complexes telles que les surfaces avec des créneaux et les surfaces nanopreuses.

Chapitre III : Etudes quantitatives : Nouvelle méthode
de détermination de la fonction de correction d'un
analyseur hémisphérique

Introduction

Dans le chapitre 2, nous avons présenté en détail notre programme MC2 et ses potentiels dans différentes applications [30,38]. La suite logique à ces études théoriques est ainsi d'utiliser le MC2 pour exploiter les résultats expérimentaux afin d'effectuer des études quantitatives pour la détermination de la nano-organisation de la surface. Cependant, ces études exigent une grande résolution de détection d'électrons, c'est pour cela que nous avons réalisé les études spectroscopiques avec un analyseur hémisphérique.

Ainsi ce chapitre sera dédié principalement à l'étude de l'analyseur hémisphérique ainsi qu'à la comparaison des résultats expérimentaux obtenus dans le bâti ultra vide décrit dans le chapitre 1 et des calculs théoriques en vue de l'obtention d'informations précises sur les surfaces analysées. Il s'articule en quatre parties :

La première partie est consacrée à une étude comparative entre le coefficient de réflexion élastique théorique issu du MC2 et celui issu de l'expérience. En premier lieu, la méthodologie de préparation des surfaces étudiées sera présentée. Puis, nous montrerons que les résultats obtenus exposent un désaccord entre les simulations et l'expérience. Ce désaccord semble provenir d'une mauvaise définition des paramètres du HSA, en particulier d'une mauvaise définition de sa fonction de correction. Ce facteur correctif est très important puisqu'il est à la base de toute étude quantitative effectuée par spectroscopie électronique (XPS, AES, EPES).

En seconde partie, nous allons décrire l'architecture de l'analyseur hémisphérique ainsi que ses modes de fonctionnement.

Puis, dans une troisième partie, nous présenterons une nouvelle méthode originale basée sur des images élastiques pour la détermination de la fonction de correction de l'analyseur hémisphérique. Cette détermination sera précédée d'une étude bibliographique sur les méthodes existantes dans la littérature.

En quatrième partie, la validation de cette nouvelle fonction de correction sera présentée en l'utilisant dans des calculs XPS et EPES.

III-1. Etude comparative du coefficient de réflexion élastique η_e^{hsa} théorique et expérimental

Les simulations informatiques constituent un atout majeur pour les sciences modernes. En effet, ces outils de calculs sont en pleine expansion grâce à la possibilité de s'appuyer sur des supercalculateurs, ces outils permettent de mieux comprendre et de bien exploiter les phénomènes existants dans la nature. Pour cela nous avons choisi de combiner les simulations MC2 avec les résultats expérimentaux pour exploiter au mieux les résultats obtenus par la méthode EPES.

Cependant, il a fallu dans un premier temps valider nos simulations Monte-Carlo. Dans cette partie nous présenterons les procédures permettant de montrer la fiabilité de nos simulations. De ce fait, une étude comparative du coefficient de réflexion élastique théorique et expérimental sera menée.

III-1-1. Préparation des échantillons

La technique EPES est une technique de surface très sensible à toute entité chimique (excepté l'hydrogène et l'hélium), comme nous l'avons démontré dans le chapitre 2. Ainsi la présence d'impuretés sur la surface telles que des oxydes provenant de l'environnement extérieur peut engendrer des changements du coefficient de réflexion élastique η_e . Pour cela, la procédure de nettoyage des surfaces est primordiale lors de la réalisation de mesures EPES.

III-1-1-1. Nettoyage chimique

Au cours de mon travail, j'ai utilisé principalement trois matériaux : le silicium (Si), l'or (Au) et l'argent (Ag). Cependant, avant introduction des échantillons dans le bâti ultra vide deux différents protocoles de nettoyage chimique sont utilisés.

L'Ag et l'Au sont des métaux nobles qui ne s'oxydent pas (ou très peu) donc le nettoyage chimique est un processus de dégraissage qui se déroule en deux étapes. Tout d'abord, l'échantillon est rincé avec du méthanol dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes. Puis, il est suivi d'un deuxième rinçage dans l'acétone dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes.

Pour le silicium, comme la plupart des semi-conducteurs, l'oxydation est un grand problème qui se produit lorsque l'échantillon est à l'air. Pour éliminer les couches d'oxydes, un protocole de nettoyage chimique est adapté pour attaquer chimiquement les couches

d'oxydes [59]. Ce dernier se compose d'un rinçage de 3 minutes dans un bain à ultrasons avec de l'eau désionisée. Ensuite l'échantillon est trempé 3 minutes dans de l'acide fluorhydrique (HF) dans un bain à ultrasons. Puis l'échantillon est rincé 3 minutes dans de l'eau désionisée dans un bain à ultrasons.

Après le traitement chimique, l'échantillon est introduit dans le bâti ultra vide par la chambre d'introduction. Pour s'assurer de l'absence de toute impureté sur la surface, nous avons réalisé une analyse XPS. Les spectres généraux enregistrés de l'Ag, l'Au et le Si sont présentés sur la figure III-1. L'identification des pics XPS montre la présence des pics d'oxygène et de carbone sur les trois surfaces. Pour l'or et l'argent, ces pics ont une intensité très faible et peuvent être expliqués par des impuretés présentes dans l'air ambiant qui viennent s'adsorber sur la surface. Pour le silicium, cette présence peut s'interpréter par le processus d'oxydation suite à l'exposition de l'échantillon à l'air après le nettoyage chimique.

Les pics d'oxygène et de carbone ont une intensité plus faible qu'avant nettoyage chimique (non présenté ici), ainsi, le nettoyage chimique est indispensable mais reste insuffisant. Pour bien éliminer tout type de contaminations des surfaces, nous avons choisi de finir notre étape de nettoyage par un bombardement ionique.

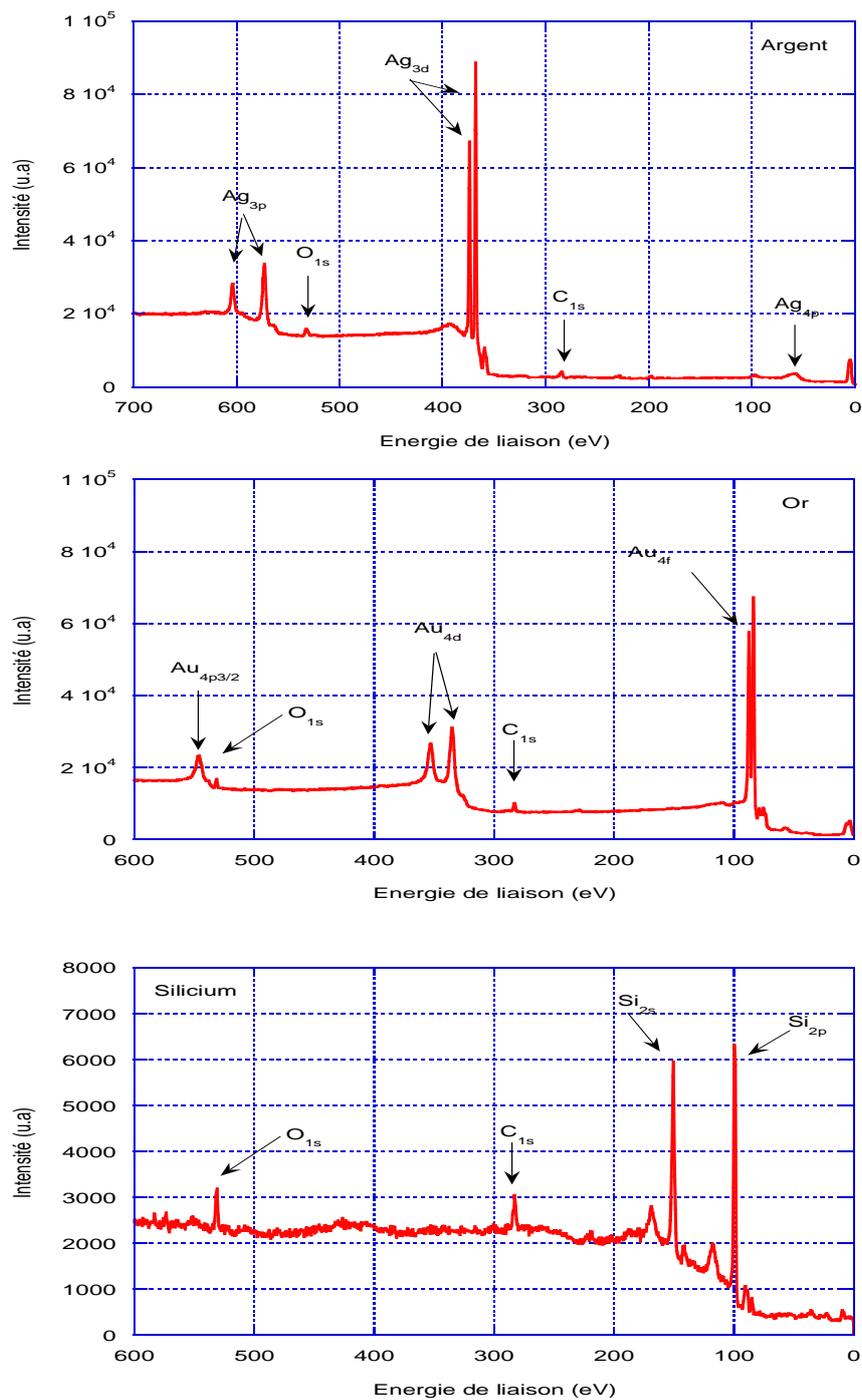


Figure III-1 : Spectres XPS après le traitement chimique pour un substrat d'argent, d'or et de silicium.

III-1-1-2- Bombardement ionique

Cette technique est très utilisée dans le domaine des surfaces et est réalisée sous un vide poussé de l'ordre de 10^{-5} Pa [60,61]. Elle consiste à envoyer un faisceau d'ions argon d'énergie E avec une densité de courant I sur la surface (Tableau III-1). Le bombardement ionique est réalisé perpendiculairement par rapport à la surface de l'échantillon.

Après le bombardement ionique nous avons réalisé des spectres XPS afin de vérifier l'état de surface. La figure III-2 représente les spectres généraux de l'Ag, l'Au et le Si. En comparaison avec les spectres précédents, on remarque l'absence des pics d'oxygène et de carbone associés à l'oxydation et aux impuretés adsorbées sur la surface. Cela confirme la propreté des nos substrats et l'élimination de tout élément chimique qui pourrait influencer nos mesures EPES.

Pour obtenir ces résultats, plusieurs processus de bombardement ionique ont été utilisés. Le tableau III-1 regroupe les paramètres optimisés du bombardement ionique pour l'argent, l'or et le silicium.

Substrat	$I \mu\text{A}/\text{cm}^2$	E (Energie) eV	Temps	Commentaire
Ag	5	1000	15 min	pas d'oxygène
Au	5	1000	15 min	pas d'oxygène
Si	16	2000	2h	pas d'oxygène

Tableau III-1 : Paramètres optimaux du bombardement ionique pour des surfaces d'argent, d'or et de silicium

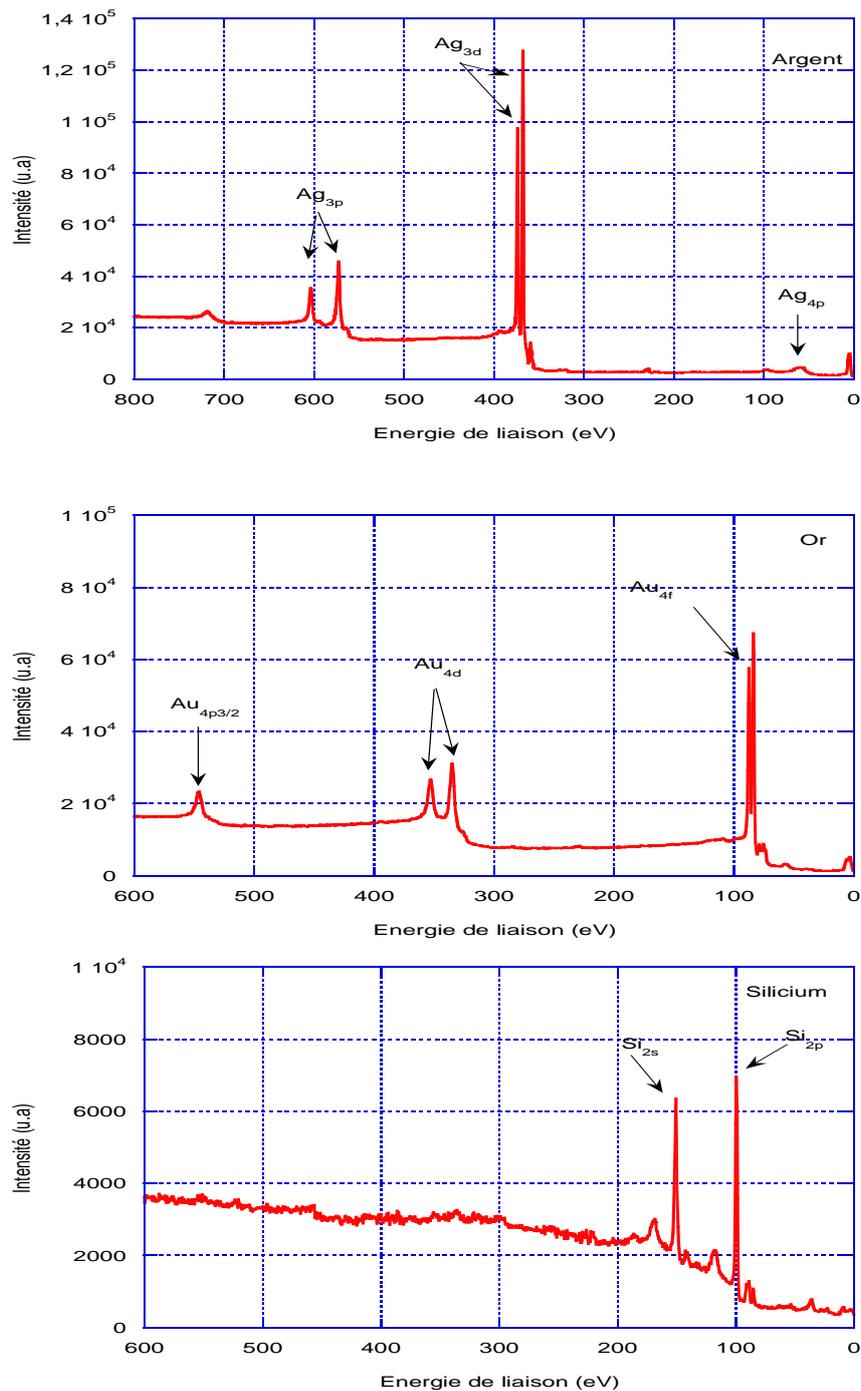


Figure III-2 : Spectres XPS après le bombardement ionique d'un substrat d'argent, d'or et de silicium

III-1-2. Mesure du coefficient de réflexion élastique en fonction de l'énergie primaire

Ep.

Le coefficient de réflexion élastique, comme défini dans la partie I-3-2-3-2, est le pourcentage d'électrons réfléchis élastiquement. Expérimentalement, ce coefficient à une énergie cinétique donnée E_K , est calculé grâce à la formule suivante :

$$\eta_e(E) = \frac{k \times I_{sp}}{Fc(E_K) \times I_p} \quad (\text{III.1})$$

Avec I_p le courant primaire du faisceau incident mesuré à l'aide d'une cage de Faraday, I_{sp} est la surface de pic élastique enregistré, $Fc(E_K)$ est la fonction de correction de l'analyseur et k une constante de proportionnalité.

Ainsi, pour mesurer η_e à différentes énergies, nous procédons de la façon suivante :

- Dans un premier temps, nous choisissons l'énergie du faisceau électronique incident. Ensuite nous mesurons le courant primaire (I_p) émis par le canon par l'intermédiaire d'une cage de Faraday installée sur le porte échantillon en dos de l'échantillon (figure III-3).

- Dans un deuxième temps, nous faisons tourner le porte échantillon de telle sorte que la normale à l'échantillon soit confondue avec l'axe du canon. En conséquence, l'angle d'incidence et de collection sont respectivement 0° et 60° (figure III-3). Puis nous mesurons le pic élastique avec notre analyseur hémisphérique.

- Finalement le coefficient de réflexion élastique est calculé par l'intermédiaire de l'équation III-1. Ce calcul passe d'abord par le calcul de l'intensité du pic élastique (I_{sp}) en intégrant la surface de ce dernier avec le logiciel XPSPEAK41. Dans ce logiciel utilisé, trois méthodes de soustraction du niveau de fond sont proposées :

- une soustraction basée sur une fonction linéaire, qui a l'avantage d'être simple d'utilisation mais qui n'est fondée sur aucun concept scientifique.

- une fonction basée sur la méthode de Tougaard [62], cette méthode s'avère être limitée par la largeur de la fenêtre utilisée de 150 eV minimum.

- la soustraction de Shirley [63] qui est basée sur une méthode itérative qui adapte la soustraction en fonction de l'aire du pic, son intensité et sa nature (2p, 2s ...).

Pour toute notre étude, nous avons choisi la soustraction de Shirley qui a l'avantage d'être adaptée à tous les pics étudiés (EPES et XPS).

Pour la fonction de correction de l'analyseur, nous avons utilisé celle donnée par le constructeur qui varie en $E^{-0.99}$ [2].

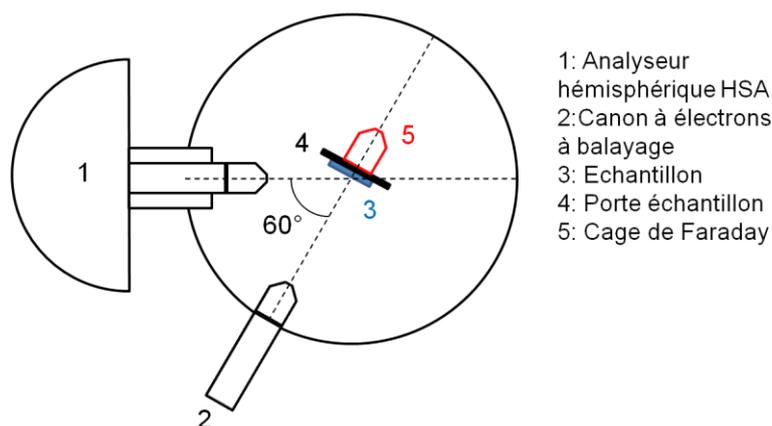


Figure III-3 : schéma de la configuration expérimentale utilisée pour les mesures EPES

III-1-3. Comparaison entre coefficient de réflexion élastique théorique et expérimental

Dans cette partie, nous nous intéressons principalement à la comparaison des résultats de la simulation Monte-Carlo avec les résultats obtenus expérimentalement. La Figure III-4 représente la superposition des valeurs théoriques et expérimentales pour l'argent, l'or et le silicium. Nous avons choisi de normaliser ces valeurs à 600 eV.

Cette superposition montre un décalage entre les variations des courbes théoriques et expérimentales. Comme première observation, ce décalage se comporte de la même façon quelque soit le matériau analysé. En effet, vers les faibles énergies, dans l'intervalle [200 - 600 eV], les valeurs théoriques sont plus importantes tandis que dans l'intervalle [600 - 1200 eV], les valeurs expérimentales sont plus importantes.

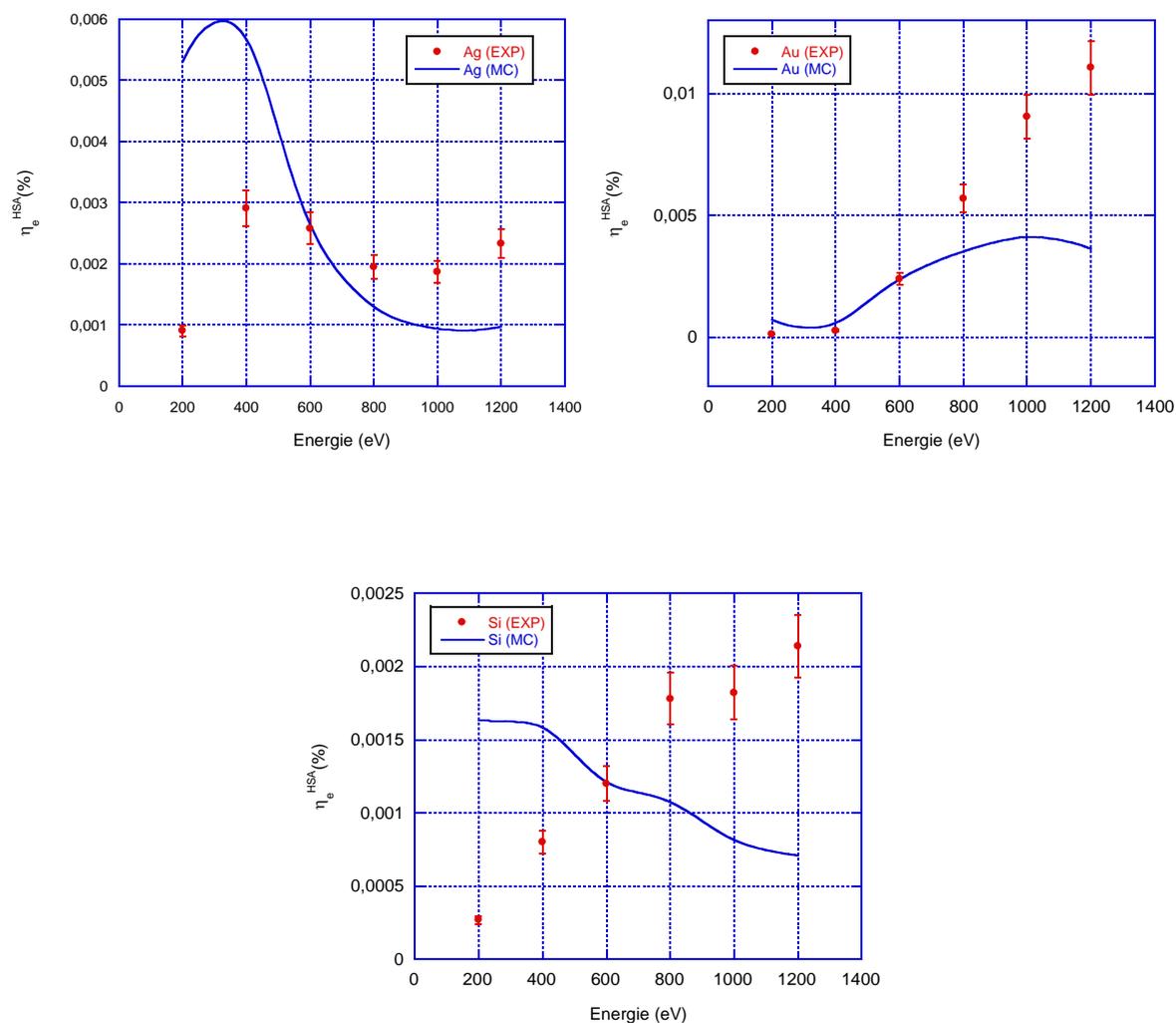


Figure III-4 : superposition du coefficient de réflexion élastique η_e^{HSA} théorique et expérimental pour l'argent, l'or et le silicium.

Ces résultats montrent une problématique majeure. En effet, ce décalage est trop important pour être imputé aux erreurs de mesures expérimentales qui sont estimées à 10%. Ainsi pour résoudre ce problème, nous avons adopté une stratégie qui met en cause tous les facteurs impliqués dans cette étude et nous avons identifié deux sources possibles pour expliquer ce décalage :

La première source pourrait être du côté théorique dans la définition du parcours des électrons dans la matière dans le programme de simulation MC2. Ainsi une faute dans cet algorithme peut engendrer une grande variation au niveau du coefficient de réflexion élastique

calculé. Néanmoins, nous avons écarté rapidement cette source. En effet, les études faites précédemment par l'équipe avec un analyseur RFA montrent un bon accord entre l'expérience et la théorie [38,58,64,65]. Cela montre que le code qui décrit le comportement des électrons dans la matière est bien défini.

La deuxième source serait du côté expérimentale. Cependant, l'identification du problème expérimental est d'une grande difficulté puisque, dans la réalisation des mesures EPES, beaucoup d'appareils sont impliqués. Nous avons ainsi réalisé une grande quantité de tests et aucun problème technique n'a été détecté. Pour s'en assurer, nous avons alors cherché des mesures expérimentales publiées dans la littérature réalisées avec un analyseur HSA pour les comparer avec nos résultats Monte-Carlo.

Néanmoins, nous n'avons pas trouvé de valeurs expérimentales de η_e brutes puisque toute la communauté « EPES Monte-Carlo » utilise toujours un échantillon de référence dans ce type d'étude [66,67]. Nous pouvons remarquer que, dans cette méthode, la fonction de correction de l'analyseur s'élimine mathématiquement dans le rapport des η_e .

Pour expliquer ces écarts nous avons alors mis en doute la fonction de correction. Pour cela, nous avons repris les résultats de la figure III-4 et nous avons tracé les rapports suivants prenant l'or comme référence pour différentes énergies :

$$\left(\frac{\eta_e(Ag)}{\eta_e(Au)}\right)_{th} \text{ et } \left(\frac{\eta_e(Ag)}{\eta_e(Au)}\right)_{exp} \quad (III.2)$$

Ainsi que

$$\left(\frac{\eta_e(Si)}{\eta_e(Au)}\right)_{th} \text{ et } \left(\frac{\eta_e(Si)}{\eta_e(Au)}\right)_{exp} \quad (III.3)$$

En travaillant avec un matériau de référence, les rapports théoriques et expérimentaux sont en très bon accord (figure III-5). En fait, dans ce cas, la fonction de correction qui contient les paramètres de l'analyseur n'apparaît plus dans les rapports calculés.

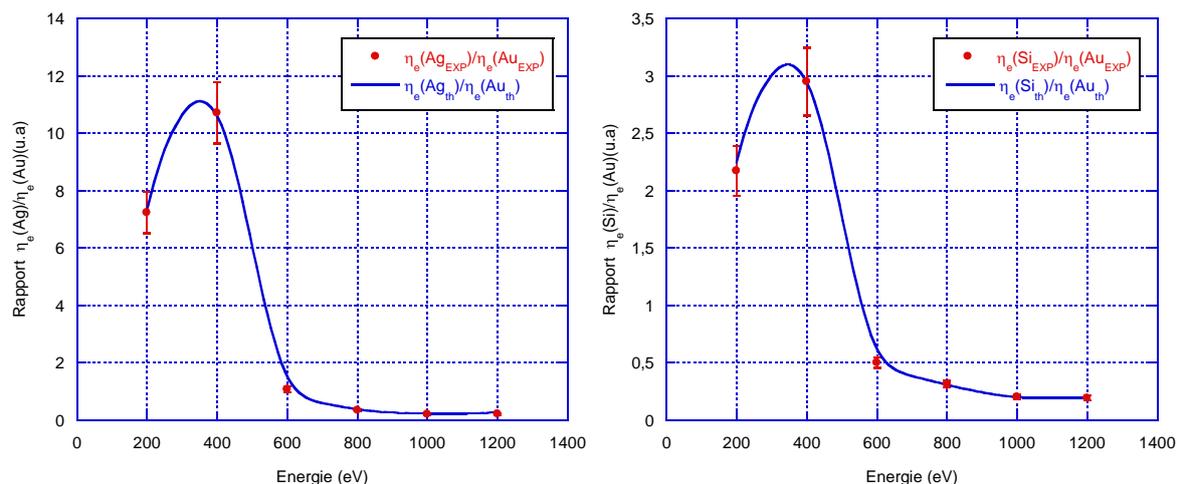


Figure III-5 : Comparaison entre les variations des rapports (Ag/Au) et (Si/Au) théoriques et expérimentaux

La comparaison entre les simulations Monte-Carlo et les expériences réalisées a mis en évidence un problème au niveau de la compréhension de l'analyseur hémisphérique. En effet, l'utilisation de la fonction de correction donnée par le constructeur engendre un très grand désaccord entre la théorie et l'expérience.

Ainsi, pour réaliser des interprétations quantitatives, il semble indispensable d'utiliser un échantillon de référence, ce qui est très contraignant et surtout augmente le temps de manipulation. De plus, l'utilisation d'une référence nécessite que le pic de l'échantillon référence et celui de l'échantillon étudié soit à la même énergie cinétique. Néanmoins, cela n'est pas possible dans le cas de l'XPS ou l'AES où souvent les interprétations quantitatives se basent sur deux pics qui ne se trouvent pas à la même énergie. Aussi dans le cas de la détermination du libre parcours moyen des électrons par la technique EPES, l'utilisation d'un échantillon de référence entraîne une augmentation de l'erreur de mesure puisque les résultats vont dépendre inévitablement des paramètres physiques de l'échantillon de référence.

Nous avons alors pris la décision d'étudier l'analyseur hémisphérique afin de mieux comprendre son fonctionnement et de déterminer une nouvelle fonction de correction adaptée à nos études EPES.

III-2. Analyseur d'électrons hémisphérique (HSA)

III-2-1. Design de l'analyseur hémisphérique (HSA)

L'analyseur hémisphérique qui équipe notre bâti ultra-vide est de marque Omicron[®]. La figure III-8 représente les principales composantes de cet analyseur. L'EA125 est un analyseur hémisphérique électrostatique de 125 mm de rayon composé de lentilles d'entrées, de deux hémisphères concentriques et d'un système de comptage situé en sortie de l'analyseur.

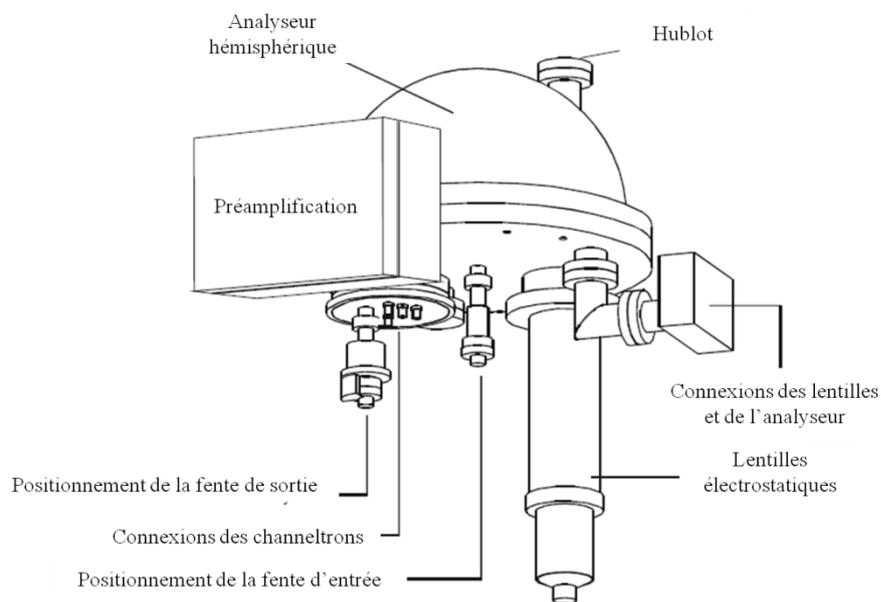


Figure III-8 : Schéma de l'analyseur HSA [2]

Cet analyseur peut être utilisé selon deux modes d'énergie de passage :

- mode à énergie de passage constante (Constant Analyser Energy mode CAE) : l'énergie de passage de l'analyseur est maintenue constante. Ainsi le potentiel appliqué aux systèmes de lentilles d'entrée est modifié en fonction de l'énergie cinétique des électrons détectés. Le choix de l'énergie de passage joue un rôle important sur la qualité du spectre enregistré. Ainsi pour une énergie de passage basse (entre 10 et 20 eV), la résolution sera meilleure mais le signal sera plus faible que pour une énergie de passage élevée (50 eV).

- mode à facteur retardateur constant (Constant Retard Ratio mode CRR): les électrons entrant dans l'EA125 sont retardés par les lentilles d'entrée par proportion constante de leur énergie cinétique ; *i.e.* le rapport de l'énergie cinétique de l'électron par l'énergie de passage est maintenu constant.

III-2-2-1. Optique d'entrée

Une lentille universelle est présente à l'entrée de l'EA125. Ce dispositif est généralement utilisé pour focaliser les faisceaux des particules chargées telles que les électrons ou les ions dans les appareils comme les canons à électrons, les microscopes électroniques et les spectromètres de masse. Dans l'EA125, ce dispositif permet la collection et la focalisation à l'entrée des hémisphères des électrons venant de l'échantillon dans un angle solide bien défini.

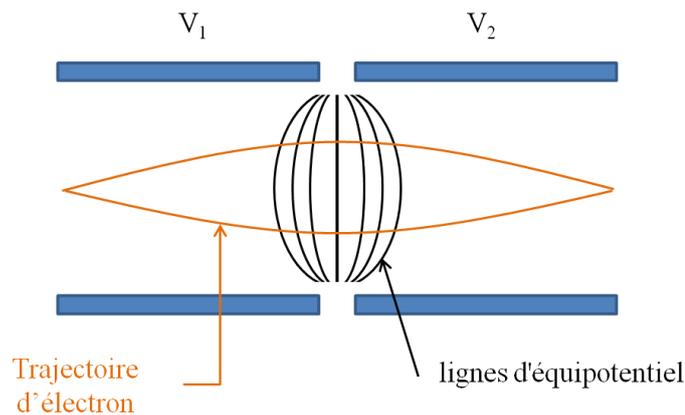


Figure III-9 : Trajectoires d'un électron dans une lentille à deux électrodes cylindriques.

Cependant, une lentille électrostatique cylindrique est un système formé par une succession minimum de deux électrodes cylindriques. L'axe de chaque cylindre doit être confondu avec l'axe optique principal du système. Entre les cylindres, un petit écart doit être respecté. Avec l'application de différentes tensions sur ces cylindres, des lignes d'équipotentiels sont créées. Elles réfractent les électrons en les croisant (Figure III-9). Par analogie avec l'optique photonique cet écart fonctionne comme une lentille.

Le grossissement de la lentille peut être réglé avec le changement de tensions appliquées à chaque cylindre. Quand le grossissement des deux cylindres change, le point focal change aussi, ce qui engendre un changement de position de l'objet et de l'image. Pour résoudre ce problème un troisième cylindre est ajouté.

Ainsi une lentille à trois électrodes (Figure III-10) peut être utilisée pour assurer deux fonctions différentes :

- Si les potentiels appliqués à V_1 et V_3 sont égaux, le système à trois cylindres ne change pas l'énergie de l'électron transmis. Il assure seulement un rôle de focalisation des électrons. Cet arrangement est connu sous le nom de lentille d'Einzel [68–72]. Ce type de lentille est utilisé dans le premier étage de la lentille universelle de l'analyseur EA125. Il assure le réglage du grossissement et de l'angle d'acceptance.

- Si les potentiels appliqués à V_1 et V_3 ne sont pas égaux, ce système va accélérer ou retarder les électrons transmis. Ainsi en fonction des valeurs de V_1 et V_3 , V_2 peut être sélectionnée afin de conserver les distances focales. Ce type de dispositif est utilisé dans la deuxième partie de notre lentille universelle [69,70,73].

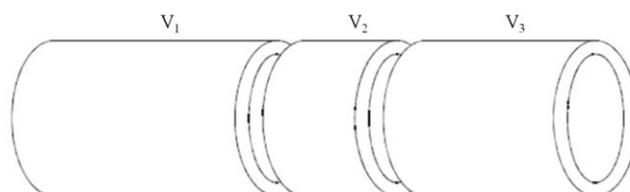


Figure III-10 : Lentille électrostatique à trois électrodes cylindriques.

III-2-2-2. Hémisphères concentriques

Après la traversée de la lentille universelle de l'analyseur EA125, les électrons subissent une dernière opération de filtrage. En effet, seuls les électrons qui pénètrent dans les hémisphères avec une énergie dans l'intervalle $[E_p - \Delta E/2, E_p + \Delta E/2]$ sont transmis [74]. E_p et

ΔE sont respectivement l'énergie de passage et la résolution énergétique de l'analyseur. A noter que le plan III-11 de la figure représente la direction de dispersion énergétique.

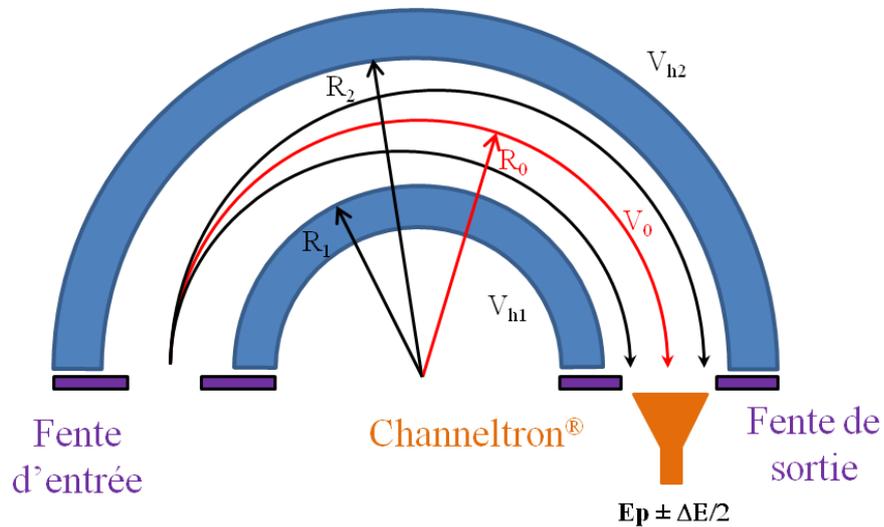


Figure III-11 : Schématisation de la Partie hémisphérique d'un analyseur HSA

Cet analyseur est constitué de deux hémisphères en acier inoxydable amagnétique usinés avec une très grande précision. Ces deux hémisphères sont positionnés de façon concentrique et possèdent respectivement comme rayon interne et externe R_1 et R_2 . Un potentiel négatif est appliqué entre les deux hémisphères, ainsi le potentiel extérieur V_{h2} est négatif tandis que l'intérieur V_{h1} est positif par rapport à V_0 qui est la médiane équipotentielle entre les deux hémisphères. La relation entre le potentiel V_0 et l'énergie de passage E_p est donnée par la formule suivante [2]:

$$eV_0 = E_p \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right) \quad (\text{III.4})$$

Les deux potentiels appliqués sur les deux hémisphères sont alors donnés par les deux formules suivantes :

$$V_1 = E_p \left(2 \frac{R_0}{R_1} - 1 \right) \quad (\text{III.5})$$

$$V_2 = E_p \left(2 \frac{R_0}{R_2} - 1 \right) \quad (\text{III.6})$$

Avec $R_0 = (R_1 + R_2) / 2$ le rayon moyen de deux hémisphères.

La partie hémisphérique de l'EA125 est également équipée de fentes de tailles variables sélectionnables mécaniquement. Elles sont situées à l'entrée et à la sortie des deux hémisphères. Ainsi, à l'entrée, 5 fentes peuvent être sélectionnées tandis qu'à la sortie, 3 jeux de fentes composés d'une série de 7 petites fentes peuvent être choisis (Figure III-12). Le tableau III-2 résume les dimensions des différentes fentes.

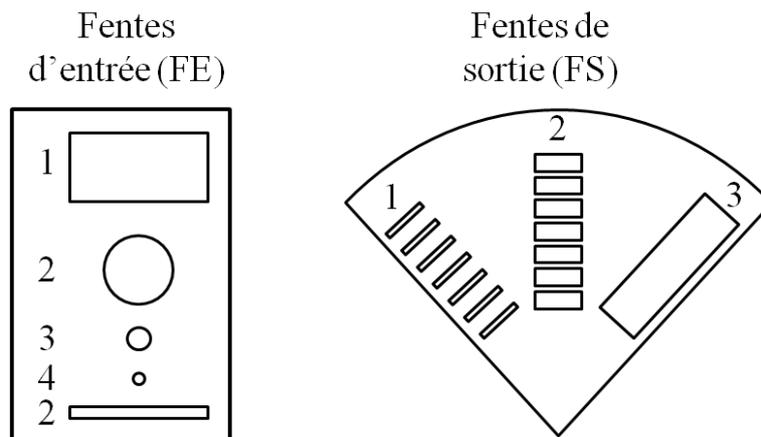


Figure III-12 : Fentes sélectionnables à l'entrée et à la sortie de l'analyseur EA125

Fente d'entrée	Dimensions	Largeur dans la direction de dispersion énergétique (W1)
FE 1	6×12mm	6mm
FE 2	Diamètre 6mm	6mm
FE 3	Diamètre 2mm	2mm
FE 4	Diamètre 1mm	1mm
FE 5	1×12mm	1mm
Fente de sortie	Dimension	Largeur dans la direction de dispersion énergétique (W2)
FS 1	1×10mm	1mm
FS 2	2×10mm	2mm
FS 3	5×10mm	5mm

Tableau III-2 : dimension des fentes sélectionnables d'entrée et de sortie de l'EA125

III-2-2-3- Système d'amplification

Comme le nombre d'électrons transmis par l'analyseur hémisphérique est très faible, le signal est très difficile à détecter. Pour résoudre ce problème, un système d'amplification intermédiaire est adapté. Ce système consiste à positionner sept multiplieurs d'électrons (channeltron[®]) dans le plan de sortie de l'analyseur. Chaque channeltron est associé à une petite fente de sortie.

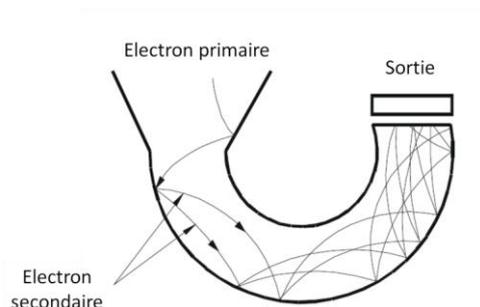


Figure III-13 : Schéma du principe d'amplification par un channeltron[®] [2]

En entrant dans le channeltron[®], l'électron génère des électrons secondaires qui à leurs tours génèrent d'autres électrons. Le signal est ainsi amplifié d'un rapport 10^8 . Les électrons générés sont accélérés vers la sortie par une tension positive allant de 2 kV à 3kV (Figure III-13). Ensuite cette faible impulsion de courant en sortie des channeltrons est dirigée vers un préamplificateur puis vers un compteur qui permet la construction du spectre [2][75].

III-2-3. Modélisation Optique (Loi d'Helmholtz-Lagrange)

La figure III-14-a représente une modélisation optique de notre analyseur hémisphérique EA125. Comme présenté précédemment, ce système est composé principalement des parties suivantes : une lentille universelle comprenant 11 électrodes électrostatiques et une partie hémisphérique [2,74,76,77].

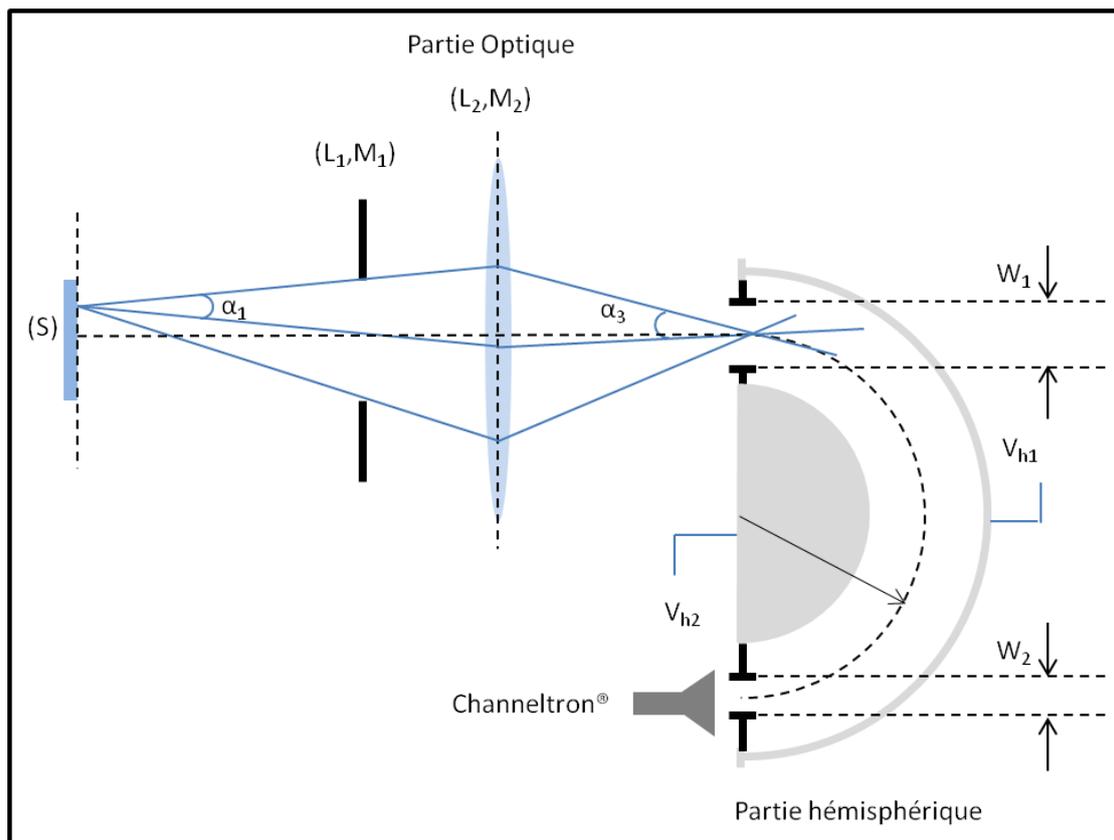


Figure III-14 : Modélisation de l'optique d'entrée de l'analyseur d'électrons OMICRON EA125 constitué d'une partie optique et une partie hémisphérique

La lentille universelle de l'EA125 peut être modélisée comme deux lentilles fonctionnelles [2,77,78]. La première lentille L_1 a pour fonction de collecter les électrons de l'échantillon avec un angle d'acceptance α_1 . Ensuite, elle transfère ces électrons vers la deuxième lentille L_2 . Cette lentille définit aussi le mode de grossissement de notre analyseur d'électrons. Par l'intermédiaire de cette lentille, 3 modes de grossissement peuvent être choisis : mode de grossissement faible (Low Magnification Mode noté LMM), mode de grossissement moyen (Medium Magnification Mode noté MMM) et le mode de fort grossissement (High Magnification Mode noté HMM). La lentille L_2 accélère ou retarde les électrons projetés par la lentille L_1 pour atteindre l'énergie de passage E_p fixée par l'utilisateur. Ensuite, les électrons sont focalisés à l'entrée des hémisphères avec un demi-angle α_3 . Le grossissement des lentilles L_1 et L_2 sont respectivement M_1 et M_2 .

Dans l'approximation des lentilles minces, une relation entre les deux lentilles L_1 et L_2 est donnée par la loi des sinus connue sous le principe d'Helmholtz-Lagrange en optique électronique [78–80]. Cette loi détermine l'angle d'acceptance de l'analyseur α_1 par la formule suivante :

$$\sin \alpha_1 = \frac{M \sin \alpha_3}{R_r^{1/2}} \quad (\text{III.7})$$

Avec $M=M_1 \times M_2$ le grossissement total de l'optique d'entrée, R_r est le rapport retardant c'est-à-dire le rapport entre l'énergie primaire de l'électron à l'entrée de l'analyseur et l'énergie de passage E_p . α_3 est le demi-angle à l'entrée des hémisphères.

La partie hémisphérique est constituée de deux hémisphères métalliques combinées avec une fente d'entrée de largeur W_1 et une fente de sortie de largeur W_2 dans la direction de dispersion énergétique [81]. L'EA125 permet plusieurs combinaisons possibles entre les 5 fentes d'entrée et les 3 jeux de fentes de sortie (Tableau III-2) [81]. Cette partie sélectionne les électrons comme un filtre passe-bande de largeur $E_p \pm \Delta E$ [82,83], ce qui amène une grande résolution (ΔE). Cette résolution peut être déterminée par la mesure de la largeur à mi-hauteur du pic élastique [84,85]. De plus, cette résolution est liée aux paramètres de l'analyseur par l'équation suivante [2,78,79,81,82,84,85] :

$$\frac{\Delta E}{E_p} = \frac{W}{2r_m} + \alpha_3^2 \quad (\text{III.8})$$

Avec E_p l'énergie de passage, r_m le rayon moyen des hémisphères et, W la largeur moyenne de la fente d'entrée et de sortie dans la direction de dispersion énergétique $W = (W_1 + W_2)/2$.

III-3. Détermination d'une nouvelle fonction de correction $F_C(E_K)$

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons vu le rôle primordial que jouent les paramètres de l'analyseur hémisphérique dans la détermination du coefficient de réflexion élastique (Eq III-1). Ces paramètres sont également indispensables lors de la réalisation d'études quantitatives en XPS ou en AES.

En effet, les études quantitatives réalisées par XPS sont basées sur le calcul de l'intensité I_{TH}^X d'un pic associé à un niveau de cœur d'un élément X décrite par la formule empirique suivante [86–89] :

$$I_{TH}^X = \Phi \sigma_X L F_C(E_K) \int_0^{\infty} N_X(z) \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda_i(E_K) \cdot \cos \theta}\right) dz \quad (\text{III.9})$$

Avec Φ le flux de photons X incidents, σ_X est la section efficace de photo-ionisation, L est le facteur d'asymétrie des orbitales, et $F_C(E_K)$ est la fonction de correction de l'analyseur. Dans la partie intégrale de cette équation, nous trouvons la densité atomique N_X à la profondeur z en dessous de la surface, le libre parcours moyen inélastique $\lambda_i(E_K)$ qui est calculé pour l'énergie cinétique E_K et, θ qui est l'angle entre la normale à la surface de l'échantillon et l'axe de collection des électrons.

De manière plus générale, les études quantitatives en spectroscopie électronique sont basées sur deux familles de paramètres. La première famille regroupe les paramètres physiques de la matière étudiée tels que σ_X , L , N_X and $\lambda_i(E_K)$ qui peuvent être déterminés par plusieurs méthodes. Citons notamment les calculs de σ_X effectués par Scofield [46] ou ceux de $\lambda_i(E_K)$ effectués par Tanuma [65,90]. L'autre famille contient les paramètres instrumentaux des appareillages utilisés: Φ et $F_C(E_K)$, L est également dépendant de l'angle entre la source et l'analyseur (55° dans notre bâti, ce qui amène à $L=1$). Φ est considéré comme constant tout au long des mesures puisque l'émission de la source X est régulée par une boucle PID. Ainsi le seul paramètre variant pendant les analyses est la fonction de correction de l'analyseur hémisphérique $F_C(E_K)$.

Cette fonction peut être définie par l'équation III-10 [5,89].

$$Fc_i(E_K, E_P) = D(E_P)T(E_K)A(E_K) \quad (\text{III.10})$$

Avec i l'indice qui désignera la méthode de détermination de cette fonction dans la suite.

Dans cette équation, $D(E_P)$ représente l'efficacité de détection de l'analyseur qui dépend uniquement de l'énergie de passage E_P [91], $T(E_K)$ est la fonction de transmission de l'analyseur et $A(E_K)$ est la surface analysée, ces deux derniers paramètres dépendent de l'énergie cinétique des électrons analysés E_K .

Remarque : l'analyseur hémisphérique est le plus souvent utilisé en mode CAE, dans ce mode l'efficacité de détection $D(E_P)$ reste constante tout au long de l'analyse. Dans la suite, nous considérerons ainsi dans toutes nos analyses, où l'énergie de passage est fixée à 20eV, ce paramètre comme constant. Cette constant sera contenue dans la fonction $T(E_K)$.

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont proposé des méthodes pour déterminer cette fonction de correction du spectromètre. La plupart du temps, ces auteurs définissent une fonction de correction appelée $F_{CL}(E_K)$ (fonction littérature) dans laquelle le paramètre $A(E_K)$ correspondant à l'aire d'analyse est considéré comme constant. Par conséquent cette fonction de correction ne dépend que de $T(E_K)$ et est souvent appelée par abus de langage fonction de transmission.

Dans le but de montrer l'originalité de notre méthode de détermination de la fonction de correction, nous allons tout d'abord présenter les trois méthodes les plus utilisées dans la littérature pour calculer cette fonction pour un spectromètre hémisphérique. Ces différentes méthodes sont référencées dans le travail de L.T. Weng [92]. Cependant, nous pouvons aussi référencer d'autres méthodes moins connues [93–95].

III-3-1. Etat de l'art des méthodes de détermination de la fonction de correction

III-3-1-1. Méthode classique

La méthode la plus simple à utiliser est basée sur l'équation III-9 qui peut s'écrire, pour un matériau homogène, sous la forme suivante :

$$I_{TH}^X = \Phi \sigma_X L F_{C_{cla}}(E_K) N_X \lambda_i(E_K) \quad (\text{III.11})$$

Ainsi $F_{C_{cla}}(E_K)$ peut être calculée avec la formule suivante :

$$F_{C_{cla}}(E_K) = \frac{I_{TH}^x}{\Phi \sigma_X L N_X \lambda_i(E_K)} \quad (III.12)$$

Les valeurs de $\lambda_i(E_K)$, N_X , σ_X sont prises dans la littérature. L'intensité des photoélectrons est mesurée expérimentalement à différentes énergies cinétiques. Pour cela plusieurs pics d'énergies différentes sont choisis de façon à couvrir l'intervalle énergétique utile lors d'une analyse XPS. Finalement la variation de $F_{C_{cla}}$ en fonction de l'énergie peut être déterminée facilement. Cette méthode a montré une évolution en E_K^{-x} (avec $1 < x < 1.5$) de la fonction de correction $F_{C_{cla}}$ [92].

III-3-1-2. 2^{ème} Méthode de Cross

La méthode proposée par Y.M.Cross en 1980 est la plus connue [96]. Elle permet de déterminer la fonction de correction pour un analyseur hémisphérique en mode CAE en se basant sur celle du mode CRR.

Cependant la méthode de Cross se base sur la décomposition de la fonction de correction totale de l'analyseur en deux fonctions de correction liées respectivement à la lentille universelle et à la partie hémisphérique. La fonction de correction peut s'écrire alors sous la forme suivante :

$$F_{C_{CROSS}}(E_K) = \frac{I_d}{I_s} = L(E_K) \times H(E_K) \quad (III.13)$$

Avec $F_{C_{CROSS}}(E_K)$ la fonction de correction totale du spectromètre, qui est définie par Cross comme étant le rapport entre l'intensité I_d des électrons enregistrée par l'analyseur et l'intensité des électrons sortant de la surface I_s et contenus dans l'angle solide de l'analyseur. $L(E_K)$ est la fonction de correction de la lentille universelle. $H(E_K)$ est la fonction de correction propre à la partie hémisphérique.

Dans ce cas, la fonction de correction de la partie hémisphérique $H(E_K)$ est proportionnelle à l'énergie de passage E_P [96]. Ainsi pour une énergie de passage E_P en mode CAE et un facteur retardateur F_R en mode CRR, $H(E_K)$ devient :

$$H_{CAE}(E_K) = E_p K_1 \quad (III.14)$$

$$H_{CRR}(E_K) = \left(\frac{E_K}{F_R} \right) K_2 \quad (III.15)$$

Avec K_1 et K_2 sont des constantes de proportionnalités

La fonction de correction de la lentille universelle $L(E_K)$ est défini comme le rapport entre le flux d'électrons provenant de la surface de l'échantillon avec un angle d'acceptance α et le flux d'électrons transmis à la partie hémisphérique avec l'angle α_3 (Figure III-14). Ce qui revient à calculer le rapport entre α et α_3 [96]. Pour la détermination de $L(E_K)$, Cross a utilisé la loi de Helmholtz-Lagrange :

$$E_K^{1/2} \sin \alpha = M E_p^{1/2} \sin \alpha_3 \quad (III.16)$$

Avec l'approximation aux petits angles et un grossissement considéré comme unitaire ($M=1$), Cross arrive aux équations suivantes :

$$\alpha = \left(\frac{E_p}{E_K} \right)^{1/2} \alpha_3 \quad (III.17)$$

$$\alpha \alpha' = \left(\frac{E_p}{E_K} \right) \alpha_3 \alpha_3' \quad (III.18)$$

Avec α l'angle d'acceptance dans la direction de dispersion énergétique, α' l'angle d'acceptance dans la direction perpendiculaire à la direction de dispersion énergétique, α_3 l'angle d'entrée des hémisphères dans la direction de dispersion énergétique, et α_3' est l'angle d'entrée des hémisphères dans la direction perpendiculaire de dispersion énergétique. Ainsi les fonctions de transmission en mode CAE et CRR de la lentille universelle peuvent être écrites sous la forme suivante :

$$L_{CAE}(E_K) = \frac{\alpha \alpha'}{\alpha_3 \alpha_3'} = \left(\frac{E_p}{E_K} \right) = \frac{E_p}{E_K} \quad (III.19)$$

$$L_{CRR}(E_K) = \frac{\alpha \alpha'}{\alpha_3 \alpha_3'} = \left(\frac{E_p}{E_K} \right) = \frac{1}{F_R} \quad (III.20)$$

Finalement la fonction totale de correction $F_{\text{CROSS}}(E_K)$ peut être écrite sous la forme suivante :

$$F_{C_{\text{CROSS-CAE}}}(E_K) = K_1 \frac{E_p^2}{E_K} \quad (\text{III.21})$$

$$F_{C_{\text{CROSS-CRR}}}(E_K) = K_2 \frac{E_K}{F_R^2} \quad (\text{III.22})$$

En conclusion, la méthode théorique proposée par Cross montre que $F_c(E_K)$ varie en E^{-1} en mode CAE, ce qui est en accord avec plusieurs autres travaux [92,93,97,98]. En mode CRR cette fonction est proportionnelle à l'énergie cinétique des électrons E_K .

Cependant, Cross s'est rendu compte que la réalité expérimentale est légèrement différente de la théorie et qu'ainsi la fonction de correction en mode CAE ne varie pas en E^{-1} mais en E^{-x} avec x un paramètre d'ajustement qui dépend de l'analyseur. Pour déterminer x , Cross a donc utilisé le mode CRR. Un spectre XPS du même échantillon est enregistré en mode CAE et CRR et le rapport R suivant est calculé :

$$R = \frac{I_{\text{CAE}}}{I_{\text{CRR}}} = \left(\frac{F_{C_{\text{CROSS-CAE}}}(E_K)}{F_{C_{\text{CROSS-CRR}}}(E_K)} \right) = \left(\frac{E_p \times F_R}{E_K} \right)^{1+x} \quad (\text{III.23})$$

Avec I_{CAE} l'intensité mesurée en mode CAE, I_{CRR} l'intensité mesurée en mode CRR, E_K l'énergie cinétique de l'électron et $F_{\text{CROSS-CAE}}(E_K)$ et $F_{\text{CROSS-CRR}}(E_K)$ sont respectivement les fonctions de correction de l'analyseur en mode CAE et CRR et x est le paramètre d'ajustement qui va être déterminé afin de donner une cohérence entre les rapports des intensités XPS et les fonctions de corrections dans les deux modes CAE et CRR.

III-3-1-3. Méthode de Zommer

La méthode proposée par L. Zommer est appelée « la méthode de polarisation » [97]. Elle utilise un ensemble d'opérations mathématiques basées sur la formule empirique de l'intensité de photoélectrons (Eq. III.10) qui peut s'écrire comme suit :

$$I(E_K) = \Phi \cdot F_{C_{\text{ZOM}}}(E_K) \cdot N(E_K) \quad (\text{III.24})$$

Avec E_K l'énergie cinétique des électrons, Φ le flux initial de photon X, $F_{C_{ZOM}}(E_K)$ la fonction de correction et $N(E_K)$ la distribution énergétique des électrons émis par l'échantillon à l'intérieur de l'angle d'acceptance du spectromètre.

Si l'électron émis par l'échantillon avec une énergie cinétique E_K est porté à un potentiel E_b , la nouvelle énergie cinétique de l'électron devient $E_{K1}=E_K+E_b$. Cela permet d'écrire la formule III.24 sous la forme suivante :

$$I(E_{K1}, E_b) = \Phi \cdot F_{C_{Zom}}(E_{K1}, E_b) \cdot N(E_K) \quad (\text{III.25})$$

La distribution énergétique des électrons garde toujours la dépendance en E_K puisque cette dernière est l'énergie d'excitation de l'échantillon. Cette équation est présentée ainsi sous la forme :

$$I(E_K + E_b, E_b) = \Phi \cdot F_{C_{Zom}}(E_K + E_b, E_b) \cdot N(E_K) \quad (\text{III.26})$$

La différentielle par rapport à E_b donne :

$$\frac{dI}{dE_b} = \left(\frac{\partial F_{C_{Zom}}}{\partial E_{K1}} \frac{\partial E_{K1}}{\partial E_b} + \frac{\partial F_{C_{Zom}}}{\partial E_b} \right) N(E_K) \quad (\text{III.27})$$

Avec $dE_{K1}/dE_b = 1$ puisque $E_{K1}=E_K+E_b$, ce qui résulte :

$$\frac{dI}{dE_b} = \left(\frac{\partial F_{C_{Zom}}}{\partial E_{K1}} + \frac{\partial F_{C_{Zom}}}{\partial E_b} \right) N(E_K) \quad (\text{III.29})$$

En divisant l'équation III.29 par l'équation III.26, on obtient :

$$\frac{1}{I} \frac{dI}{dE_b} = \left(\frac{\partial F_{C_{Zom}}}{\partial E_{K1}} \frac{1}{T} + \frac{\partial F_{C_{Zom}}}{\partial E_b} \frac{1}{T} \right) \quad (\text{III.30})$$

Et nous arrivons à :

$$\frac{d \ln I}{dE_b} = \left(\frac{d \ln F_{C_{Zom}}}{dE_{K1}} + \frac{d \ln F_{C_{Zom}}}{dE_b} \right) \quad (\text{III.31})$$

Puisque le champ appliqué sur l'échantillon est relativement faible par rapport à l'énergie cinétique initiale, Zommer a négligé la variation de la fonction de correction suivant E_b . Donc l'équation prend finalement la forme suivante :

$$\frac{d \ln I}{dE_b} = \frac{d \ln Fc_{Zom}}{dE_{K1}} \Leftrightarrow \frac{1}{I} \frac{dI}{dE_b} = \frac{1}{T} \frac{dFc_{Zom}}{dE_{K1}} \quad (\text{III.32})$$

A l'aide de cette formule la fonction de correction peut être déterminée. La partie gauche de l'équation est déterminée expérimentalement : pour une énergie cinétique choisie E_K , un ensemble de valeurs de $I(E_b)$ est obtenu en soumettant l'échantillon à différents potentiels E_b . Puis avec cet ensemble de valeurs, dI/dE_b est calculé pour $E_b=0$, c'est-à-dire pour l'énergie E_K . Cette opération est répétée pour plusieurs énergies dans l'intervalle énergétique du spectre XPS. Ensuite $dI(E_K)/I(E_K)dE_b$ est représenté en fonction de l'énergie cinétique E_K . En traçant cette courbe, Zommer a trouvé une relation entre $dI(E_K)/I(E_K)dE_b$ et E_K qui est décrite comme étant un polynôme $\rho(E_K)$. Ainsi la solution de l'équation III.32 est donnée par:

$$Fc_{ZOM} = Fc_{ZOM0} \exp\left(\int \rho(E_K) dE_K\right) \quad (\text{III.33})$$

Avec sa méthode Zommer montre une variation en E_K^{-x} de la fonction de correction pour son spectromètre avec $0.9 < x < 1.2$ [97].

III-3-1-4. Discussion sur ces trois méthodes

La première méthode, qui est la plus simple à utiliser, dépend fortement de l'échantillon utilisé. En effet, les paramètres physiques de l'échantillon tels que la section efficace de diffusion σ_X , le libre parcours moyen $\lambda_i(E_K)$ ou encore la densité atomique N_X de l'échantillon doivent être connus. De surcroît, il faut noter que pour déterminer la fonction de correction, il est nécessaire de mesurer l'intensité de pics sur tout le domaine énergétique du spectre XPS. Ceci est impossible avec un seul échantillon, d'où la nécessité d'utiliser plusieurs échantillons. Ainsi le résultat final sera influencé par les propriétés physiques de plusieurs matériaux. Cela va engendrer l'addition de plusieurs erreurs expérimentales dans la fonction $Fc_{cla}(E_K)$ obtenue. Pour cela, cette méthode de calibration n'est pratiquement jamais utilisée par les scientifiques.

La deuxième méthode est beaucoup plus largement employée pour la calibration des spectromètres d'électrons [2,98–100]. L'avantage de cette méthode est qu'elle ne dépend pas des paramètres physiques de l'échantillon utilisé. Son principal inconvénient est la dépendance de la fonction de correction référence du mode CRR qui est considérée proportionnelle à E_K . Dans ce contexte H. Ebet *et al.* ont montré que cette dépendance en énergie cinétique dans le mode CRR n'est qu'une approximation [101]. Ainsi avec cette méthode beaucoup d'erreurs expérimentales se rassemblent dans la fonction de correction du mode CAE.

La troisième méthode proposée par L.Zommer semble la méthode la plus correcte théoriquement, mais elle est basée sur des approximations comme la négligence de la variation de la correction selon le potentiel appliqué E_b . Cette méthode n'est pas beaucoup utilisée, probablement à cause de la difficulté de sa mise en œuvre.

Les méthodes présentées ici donne des fonctions de correction qui possèdent pratiquement la même évolution en fonction de l'énergie cinétique des électrons en E_K^{-x} avec $0.9 < x < 1.2$. De plus, la détermination de cette fonction est fondée sur des bases mathématiques solides quelque soit la méthode utilisée permettant des interprétations quantitatives relativement correctes pour l'XPS.

Ainsi la question qui se pose est : « Pourquoi cette fonction n'est pas adaptée à la technique EPES ? »

Pour répondre à cette question nous allons présenter dans ce qui suit notre nouvelle méthode de calibration de l'analyseur hémisphérique en détail. Cette nouvelle méthode va montrer les limites d'utilisation de la fonction de correction déterminée par les méthodes existantes dans la littérature.

III-3-2. Nouvelle méthode de détermination de la fonction de correction basée sur les images élastiques.

Dans la partie précédente, nous avons vu que malgré la diversité des méthodes utilisées pour déterminer $F_{CL}(E_K)$, les résultats obtenus reste pratiquement les mêmes. Aussi ces méthodes donnent seulement la fonction globale $F_{CL}(E_K)$ et ne peuvent pas donner les variations de l'aire d'analyse $A(E_K)$ et de la fonction de transmission $T(E_K)$ séparément.

Néanmoins, pour l'analyseur hémisphérique, la détermination de l'aire d'analyse et de la fonction de transmission avec précision serait un atout majeur pour la communauté des spectroscopies électroniques. Pour cela, nous avons développé une nouvelle méthode de détermination de ces paramètres avec une grande précision. Cette méthode est basée sur la réalisation d'images élastiques permettant de déterminer l'aire d'analyse $A(E_K)$ et la fonction de transmission $T(E_K)$ qui dépendent de l'énergie cinétique E_K de l'électron.

III-3-2-1. Détermination de l'aire d'analyse $A(E_K)$

III-3-2-1-1. Réalisation des images élastiques

La technique d'imagerie élastique est dérivée de la technique EPES. Les images sont réalisées par le canon à électrons à balayage EK-12-M et l'analyseur EA125. La configuration géométrique adaptée pour la réalisation de ces images est la même que décrite dans la partie II-1-2-1 : l'axe du canon coïncide avec la normale de l'échantillon tandis que cette dernière est à un angle de 60° de l'axe de l'analyseur.

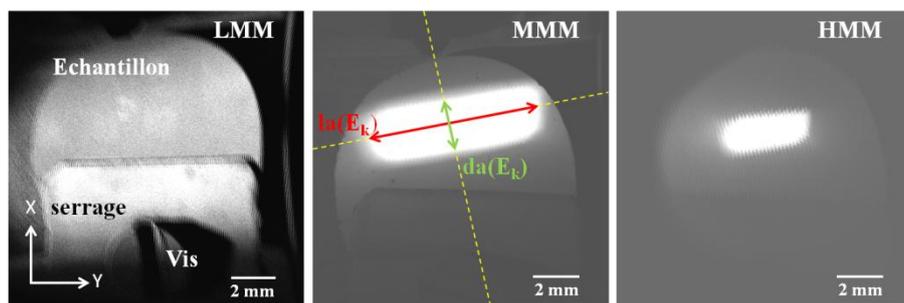
La gestion de l'imagerie est réalisée par le programme informatique « ISEM » commercialisé par Omicron. Grâce à ce programme, la taille de l'image $n \times n$ pixels peut être sélectionnée : 256×256 , 512×512 ou 1024×1024 pixels.

Le canon effectue un balayage de la fenêtre sélectionnée et dans le même temps l'analyseur réalise l'acquisition de l'intensité élastique pour chaque pixel. A la fin du balayage, ces données sont collectées dans une matrice de dimension $n \times n$ pour former une cartographie en intensité de la zone balayée. Finalement ces intensités sont transformées en niveau de gris pour donner l'image élastique.

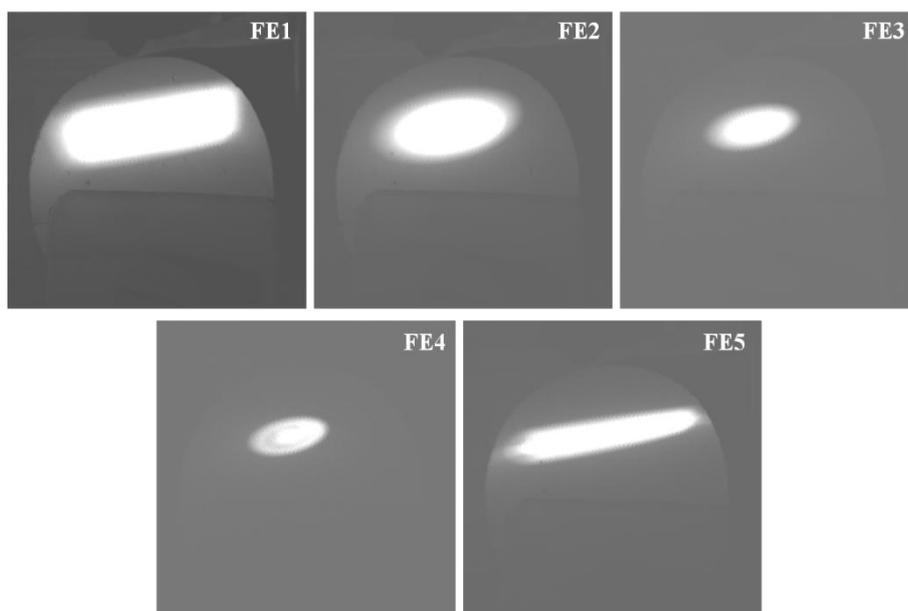
La figure III-15 représente les images des électrons élastiques réalisées sur un échantillon d'argent circulaire fixé sur le porte échantillon avec une énergie de passage de $E_p=20\text{eV}$ pour les différents modes de grossissement, différentes fentes d'entrée et de sortie et différentes énergies cinétiques.

Sur ces images, nous pouvons observer une surface blanche correspondant à une intensité élevée d'électrons élastiques. Cette surface a une intensité homogène et est entourée par une autre zone sombre ayant une intensité presque nulle. Le rapport d'intensité entre ces deux zones est d'environ 100000 dans le cas de l'image obtenue en MMM à 200 eV avec la fente d'entrée 1 (figure III-15).

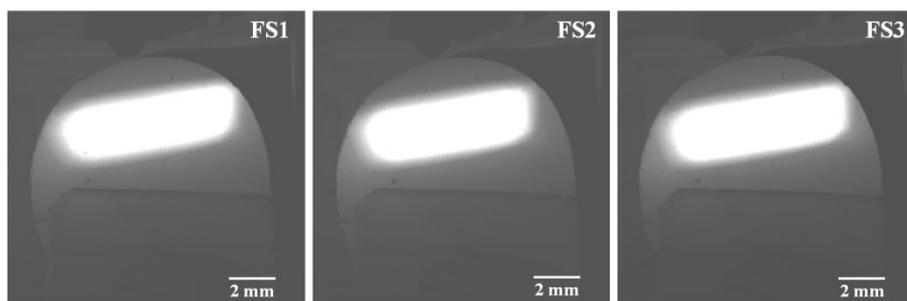
a)



b)



c)



d)

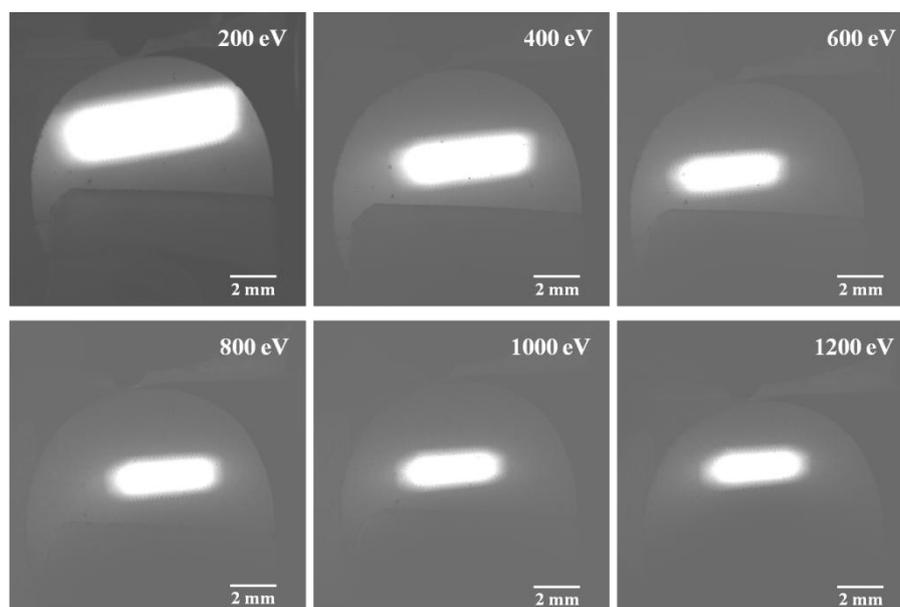


Figure III-15 : Images élastiques obtenues à 200 eV en LMM, MMM et HMM avec la fente d'entrée FE1, (b) à 200 eV en MMM avec les cinq fentes d'entrée, (c) à 200 eV en MMM avec la fente d'entrée FE1 pour les trois fentes de sortie et (d) en MMM avec la fente d'entrée FE1 dans l'intervalle 200-1200 eV.

De plus, la dimension de cette zone intense dépend de la configuration de l'analyseur. En effet, en changeant un seul paramètre à la fois les observations suivantes peuvent être faites.

- Changement du mode de grossissement : la figure III-15-a représente les images obtenues en mode LMM, MMM et HMM à 200 eV avec la première fente d'entrée FE1 et la deuxième fente de sortie FS2. On peut voir qu'à faible grossissement (LMM), la totalité de l'échantillon est visible par l'analyseur, alors qu'à fort grossissement (HMM), seule la zone centrale de l'échantillon est détectable. Ainsi, lorsque le grossissement augmente, la dimension de la zone blanche varie de façon inverse.

- Changement de la fente d'entrée : la figure III-15-b regroupe les images élastiques obtenues à 200 eV en MMM avec la deuxième fente de sortie FS2 pour les cinq fentes d'entrée décrites dans le tableau III-2. Nous pouvons observer que, quand la fente d'entrée sélectionnée change, la dimension de la tache blanche varie de la même manière.

- Changement de la fente de sortie : la figure III-15-c représente les images élastiques obtenues en mode MMM à 200 eV avec la première fente d'entrée FE1 pour les trois fentes de sortie décrites dans le tableau III-2. Ici aucune variation de la surface blanche n'est observée. Nous pouvons remarquer que cela est en bon accord avec le fait que les fentes de sorties ont pour fonction de contrôler la résolution énergétique de l'analyseur [2] tel que mentionné par le constructeur. Il est à noter que toutes les mesures qui vont être présentés dans suite ont été réalisées avec la fente FS2.

- Changement de l'énergie cinétique : la figure III-15-d montre les images réalisées pour différentes énergies cinétiques avec la conservation de la première fente d'entrée FE1 et de la deuxième fente de sortie FS2 en MMM. On observe que la dimension de la zone blanche varie avec l'énergie cinétique des électrons réfléchis élastiquement. En effet, quand l'énergie augmente, la dimension de cette zone diminue.

Pour s'assurer de ces résultats, nous avons réalisé les mêmes expériences sur d'autres échantillons (or et silicium). Là encore, la dimension de la tache blanche a montré un comportement similaire à celui obtenu avec l'échantillon d'argent quand la configuration de l'analyseur change. A partir de ces observations, nous pouvons définir cette zone blanche comme étant la zone à partir de laquelle les électrons sont émis par la surface et transmis dans l'analyseur hémisphérique jusqu'à leur détection par les channeltrons. Par conséquence, cette zone blanche n'est autre que l'aire d'analyse $A(E_K)$ de l'analyseur HSA.

III-3-2-1-2. Traitement d'image et calcul de l'aire d'analyse $A(E_K)$

Nous avons ainsi utilisé les images élastiques pour la détermination de l'aire d'analyse. Pour cela, un ensemble de procédures est adopté:

Nous avons d'abord positionné un repère (X, Y) avec X désignant la direction de dispersion en énergie (III-2-2-2) et Y la direction perpendiculaire. La largeur de la tache dans la direction X est nommée $d_a(E_K)$, tandis que, dans la direction Y, elle est nommée $l_a(E_K)$.

Nous avons également défini une échelle en se basant sur le diamètre de l'échantillon qui mesure 1cm. L'aire d'analyse est ainsi déterminée par la mesure de $da(E_K)$ et $la(E_K)$.

Cependant, pour la mesure de $la(E_K)$, il est très important de tenir compte de la configuration de l'appareil. En effet, comme montre la figure III-15, les images élastiques présentent une déformation suivant la direction Y. Cette déformation est observée quelque soit la fente d'entrée sélectionnée, particulièrement pour les fentes d'entrées FE2, FE3 et FE4 qui présentent une forme elliptique au lieu d'une forme circulaire identique à la forme réelle de ces fentes.

Cette déformation est due à l'angle de collection des électrons comme le schématise la figure III-16. L'échantillon y est présenté suivant deux configurations différentes :

- La première montre l'échantillon suivant la configuration utilisée lors des analyses XPS avec un angle de collection de 0° (c'est-à-dire que la normale à l'échantillon coïncide avec l'axe du HSA). Avec cette configuration on obtient une aire d'analyse de largeur $la_N(E_K)$ suivant la direction Y.

- Dans la deuxième configuration, la normale à l'échantillon est confondue avec l'axe du canon à électrons (l'angle de collection du HSA est de 60°). C'est cette configuration qui a été utilisée précédemment pour la réalisation des images élastiques.

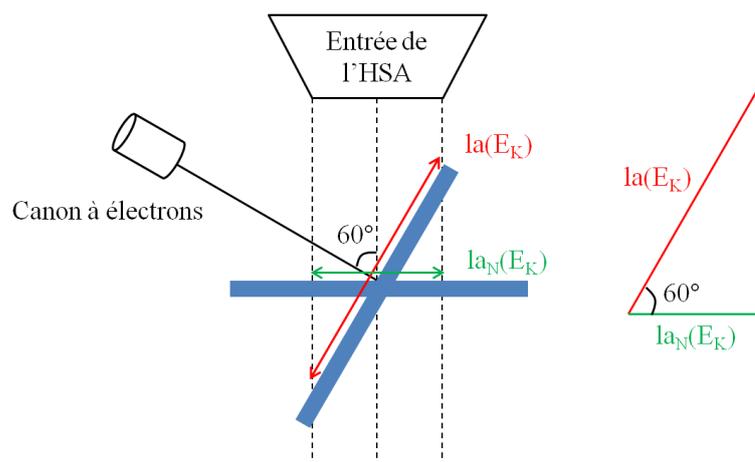


Figure III-16 : Schématisation de la déformation des images élastiques suivant la direction Y

De la configuration 1 à la configuration 2, la surface de l'échantillon « vue » par l'analyseur augmente. De plus, cette augmentation se fait uniquement suivant la direction Y qui est la direction perpendiculaire à l'axe de rotation de l'échantillon.

En prenant en compte cette remarque, on peut calculer l'aire d'analyse. En effet, l'aire d'analyse peut être estimée pour les 5 fentes d'entrée par les formules suivantes :

- Pour les fentes d'entrée circulaires (fente FE2, FE3 et FE4) : $A(E_K) = \pi \times (da(E_K) / 2)^2$.

- Pour les fentes d'entrée rectangulaires (fente FE1 et FE5) : $A(E_K) = da(E_K) \times la_N(E_K) = da(E_K) \times la(E_K) \times \cos 60^\circ$.

Afin d'avoir un maximum de précision sur les mesures de da et la , j'ai créé un code en Matlab qui permet de réaliser des coupes sagittales suivant la direction X ou Y. Dans un premier temps, l'image élastique brute est transformée en niveau de gris. Ensuite, un profil qui représente la variation de niveau de gris suivant la direction $da(E_K)$ ou $la(E_K)$ est tracé.

La figure III-17 représente les images élastiques en niveau de gris réalisées respectivement à 200 et 1200 eV ainsi que les profils tracés pour chaque image suivant la direction $da(E_K)$. Sur les profils tracés, nous pouvons remarquer la présence d'un plateau homogène ayant une valeur de 255. La taille de ce plateau varie de 200 à 1200 eV. Ce plateau représente la largeur $da(E_K)$ de l'aire d'analyse qui a une intensité homogène. En dépassant ce plateau on remarque une décroissance brusque des niveaux de gris. Cette décroissance est attribuée au halo ΔH qui entoure l'aire analysée. Puis la décroissance des niveaux de gris devient plus lente pour atteindre finalement la valeur 0. Par l'intermédiaire de ce profil, la largeur $da(E_K)$ est déterminée facilement en mesurant la partie homogène du profil. L'incertitude de mesure estimée grâce au halo ($2\Delta H/da$) est de 5%.

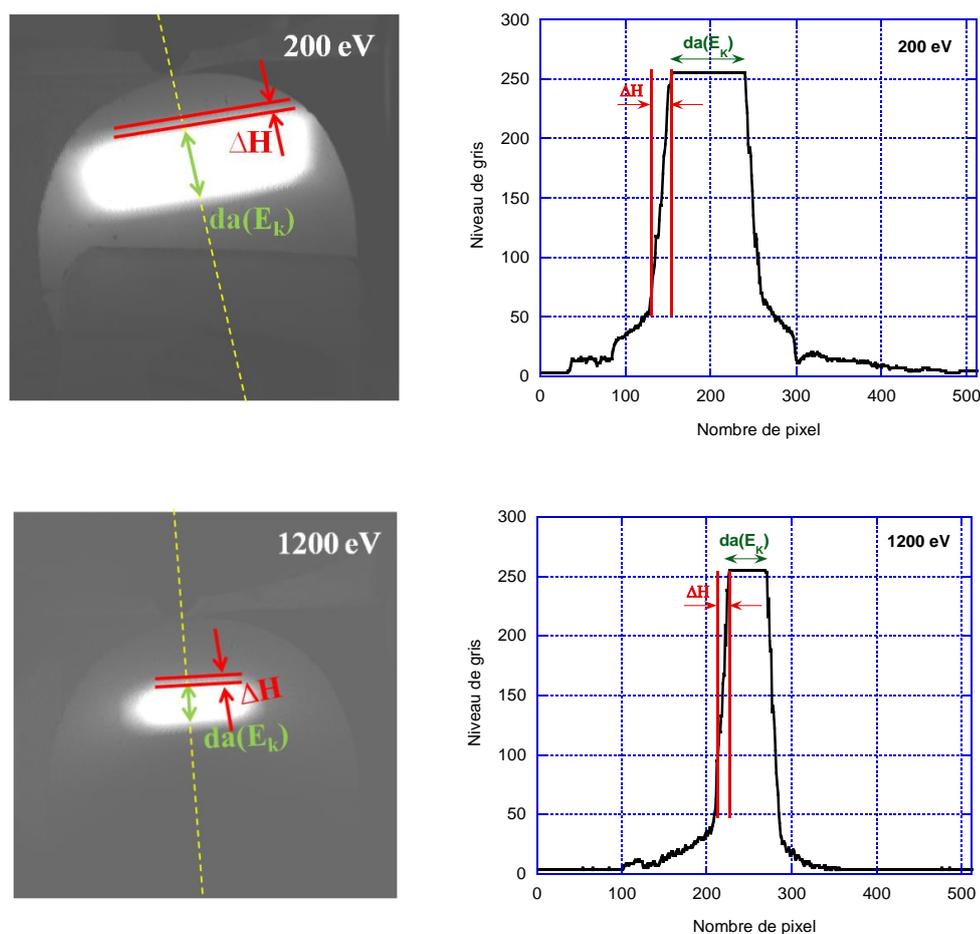


Figure III-17 : Images élastiques en niveau de gris obtenues avec la première fente d'entrée FE1 pour l'énergie 200 eV et 1200 eV en mode MMM et les profils (variation du niveau de gris en fonction des pixels tout le long de ce profil) de ces images suivant la direction X à 200 et 1200 eV.

III-3-2-1-2. Aire d'analyse $A(E_k)$

Après la mise au point de la procédure de traitement des images élastiques, nous avons calculé l'aire d'analyse $A(E_k)$ du HSA en mode HMM et MMM. Ces calculs n'ont pas été faits en mode LMM parce que l'aire d'analyse est plus grande que le porte échantillon (Figure III-15), donc il était techniquement impossible de réaliser les mesures.

La figure III-18 représente la variation de $A(E_K)$ en fonction de l'énergie cinétique en mode LMM et MMM pour les 5 fentes d'entrée. Sur cette figure, nous avons présenté les courbes d'ajustement réalisées pour chaque fente avec une fonction de puissance. L'ajustement de ces résultats expérimentaux montre que l'aire d'analyse $A(E_K)$ présente une variation en énergie cinétique qui peut s'écrire sous la forme suivante :

$$A(E_K) = a \times E_K^{-1.2} \quad (\text{III-34})$$

Avec a une constante qui dépend de la fente d'entrée et du mode de grossissement.

Avec cette observation, nous confirmons que l'aire d'analyse $A(E_K)$ du HSA varie en fonction de l'énergie cinétique. Par conséquent, l'hypothèse adoptée par les autres méthodes de détermination de la fonction de correction (partie III-3-1) considérant $A(E_K)$ comme constante en fonction de E_K n'est pas valide. Cependant, cette conclusion ne remet pas en cause la fiabilité des fonctions de correction obtenues par ces méthodes, mais renforce notre hypothèse qui considère que ces méthodes donnent une fonction globale de correction qui contient à la fois les variations de $A(E_K)$ et $T(E_K)$.

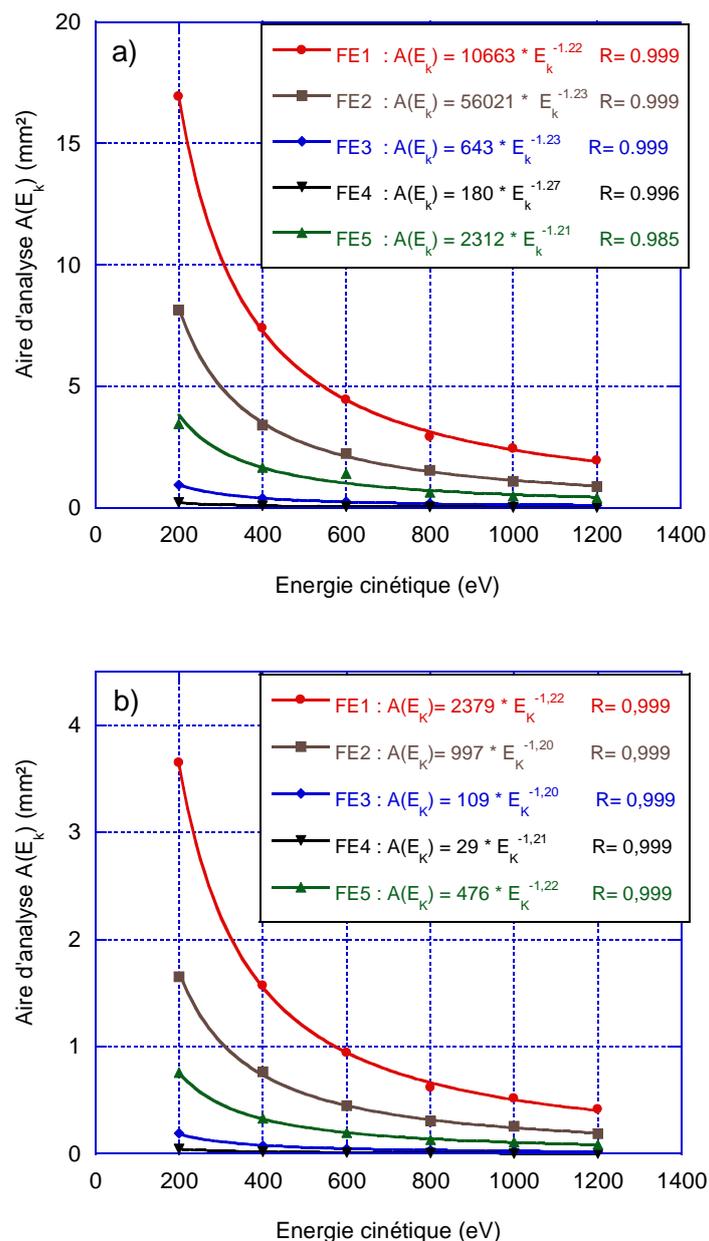


Figure III-18 : Variation de l'aire d'analyse $A(E_k)$ en fonction de l'énergie cinétique des électrons obtenus avec les 5 fentes d'entrée (FE1 : cercle, FE2 : carreau, FE3 : losange, FE4 : triangle et FE5 : triangle inversé), les courbes d'ajustement sont présentées en ligne continue : a) en mode MMM et b) en mode LMM

III-3-2-3. Détermination de la fonction de transmission

La détermination de la fonction de transmission nécessite tout d'abord une bonne définition de celle-ci. Dans notre travail, nous avons adopté la définition donnée par la plupart des auteurs : la fonction de transmission est définie comme étant le rapport entre l'intensité I_d des électrons collectés par l'analyseur par l'intensité totale I_s revenant de la surface ; c'est-à-dire le nombre d'électrons contenu dans l'angle solide de l'analyseur par le nombre total d'électrons émis par la surface. Avec cette définition Drummond [102] a proposé une forme analytique à la fonction de transmission. Ainsi, cette fonction peut être représentée comme le rapport entre l'angle solide d'acceptance $\Omega(\alpha_1)$ du HSA par l'angle solide total Ω_T :

$$T(E_K) = \frac{\Omega(\alpha_1)}{\Omega_T} = \frac{\pi\alpha_1^2}{2\pi} \quad (\text{III-35})$$

La fonction de transmission $T(E_K)$ est donc directement reliée à l'angle d'acceptance α_1 du HSA. Cet angle est également relié via l'équation III.7 à l'angle α_3 d'entrée dans les hémisphères (Figure III-14) et au grossissement linéaire M du HSA. Ainsi dans ce qui suit nous présenterons en détail les méthodologies utilisées pour déterminer ces paramètres.

Toutes les mesures présentées dans la suite ont été réalisées sur un substrat d'argent suivant l'orientation cristallographique (100) avec une énergie de passage $E_p=20$ eV, en utilisant la première fente de sortie du HSA.

III-3-2-3-1. Mesure du grossissement linéaire

Le grossissement linéaire $M(E_K)$ est le rapport de la largeur de l'image par la largeur de l'objet. Pour déterminer cette valeur, nous nous sommes basés sur le fait que l'image de l'échantillon transmise par la partie optique de l'HSA est limitée par la fente d'entrée comme nous l'avons montré sur les images élastiques de la Figure III-15. Ainsi, le grossissement linéaire $M(E_K)$ est défini comme le rapport de la largeur de la fente d'entrée $W1$ par la largeur de la zone d'analyse dans la direction de dispersion énergétique $da(E_K)$: $M(E_K) = W1 / da(E_K)$.

La figure III-19 représente les variations du grossissement linéaire du HSA en fonction de l'énergie cinétique des électrons rétrodiffusés par la surface de l'échantillon en mode HMM et MMM obtenus avec la fente d'entrée FE1. Sur cette figure on présente également les

courbes de fittage réalisées avec une fonction de puissance montrant une variation en $E_K^{0.6}$ pour les deux modes de grossissement MMM et HMM. L'incertitude sur $M(E_K)$ qui dépend principalement de l'incertitude sur $da(E_K)$ a été estimée à 7%.

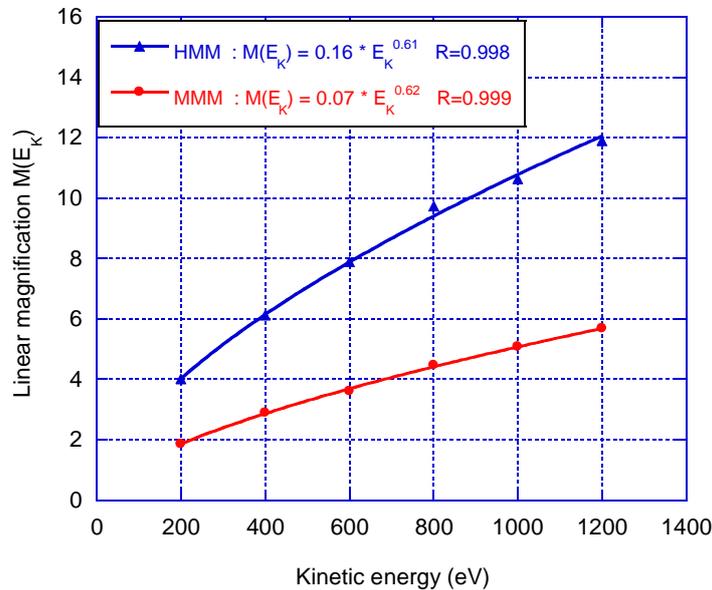


Figure III-19 : Variation du grossissement linéaire $M(EK)$ de l'HSA en fonction de l'énergie cinétique des électrons en mode MMM (cercle) et HMM (triangle) pour FEI. Courbe d'ajustement en ligne continue obtenue avec une fonction de puissance

Le grossissement linéaire a été également calculé pour chaque fente d'entrée en conservant les mêmes conditions expérimentales (énergie de passage, distance de travail, etc...). Les mêmes valeurs de variation de $M(E_K)$ ont été obtenues quelque soit la fente utilisée. Ces résultats consolident notre méthode de détermination du grossissement linéaire puisque ce paramètre dépend seulement du mode de grossissement choisi.

III-3-2-3-2. Angle à l'entrée de l'analyseur α_3

La valeur de l'angle α_3 peut être calculée grâce à l'équation III.8. Ce calcul nécessite la connaissance de la résolution énergétique $\Delta E(E_K)$ du HSA. Cette résolution peut être déterminée par la mesure de la largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum) du pic élastique [77,84,85].

La figure III-20 représente ainsi les pics élastiques obtenus à 200 et 1200 eV avec la fente d'entrée FE1. Nous pouvons voir que la FWHM du pic élastique présente une augmentation entre 200 et 1200 eV. Cela montre que la résolution énergétique $\Delta E(E_K)$ du HSA augmente avec l'énergie cinétique des électrons.

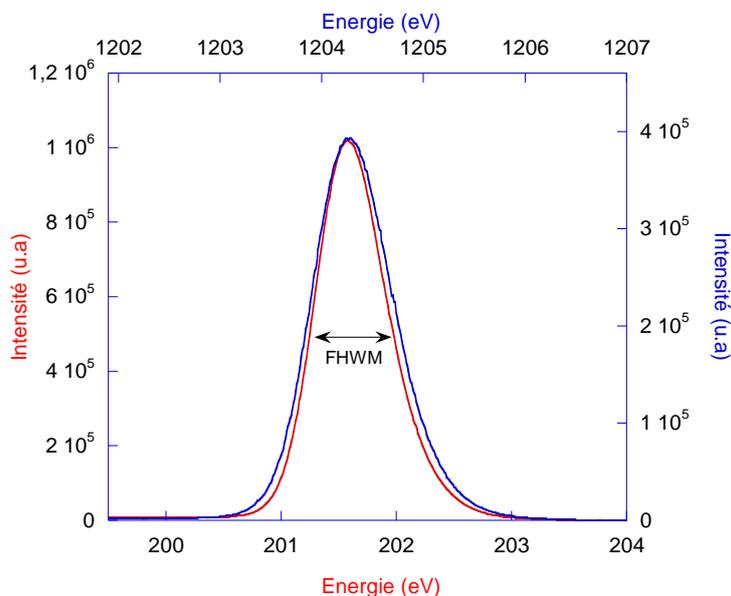


Figure III-20 : Pics élastiques obtenus sur un échantillon d'argent à 200 eV en rouge et 1200 eV en bleu en MMM (fente FE1).

Nous avons donc procédé à une étude complète de la résolution énergétique du HSA. Pour cela différentes mesures du pic élastique dans la gamme 200-1200 eV ont été réalisées en mode HMM et MMM pour les 5 fentes d'entrée avec l'utilisation du substrat d'argent. Les $\Delta E(E_K)$ ont été déterminés en mesurant la largeur à mi-hauteur des pics enregistrés avec le programme XPSPEAK en utilisant le background de Shirley.

La figure III-21 regroupe tous les points expérimentaux de $\Delta E(E_K)$ obtenus en HMM et MMM pour les 5 fentes. Les mesures expérimentales montrent une similarité des valeurs de $\Delta E(E_K)$ calculés pour les deux modes ainsi que pour les fentes qui présentent la même largeur suivant la direction de dispersion énergétique. Ainsi nous pouvons remarquer la présence de trois ensembles de points sur la figure III-21. Le premier ensemble représente les valeurs de $\Delta E(E_K)$ pour les fentes de largeur W1a (fente FE1 et FE2). Le deuxième ensemble pour la

largeur W1b (fente FE3) et la troisième pour W1c (fente FE4 et FE5). Ces trois ensembles de points ont été fittés avec une fonction linéaire. Ces trois fonctions linéaires montrent que $\Delta E(E_K)$ dépend de la largeur des fentes d'entrée dans la direction de dispersion énergétique. En effet, la pente de la fonction d'ajustement diminue lorsque la largeur de la fente dans la direction de dispersion se réduit. Ainsi la valeur de $\Delta E(E_K)$ croît plus vite lorsque la largeur de la fente augmente. Nous pouvons remarquer que $\Delta E(E_K)$ est quasiment constant dans le cas de la petite fente.

L'incertitude sur ces mesures a été estimée à 4%.

Par ailleurs, pour s'assurer que cet effet est propre au HSA, les mêmes mesures ont été réalisées sur d'autres substrats (Au, Si, GaAs) et les mêmes valeurs de $\Delta E(E_K)$ ont été obtenues.

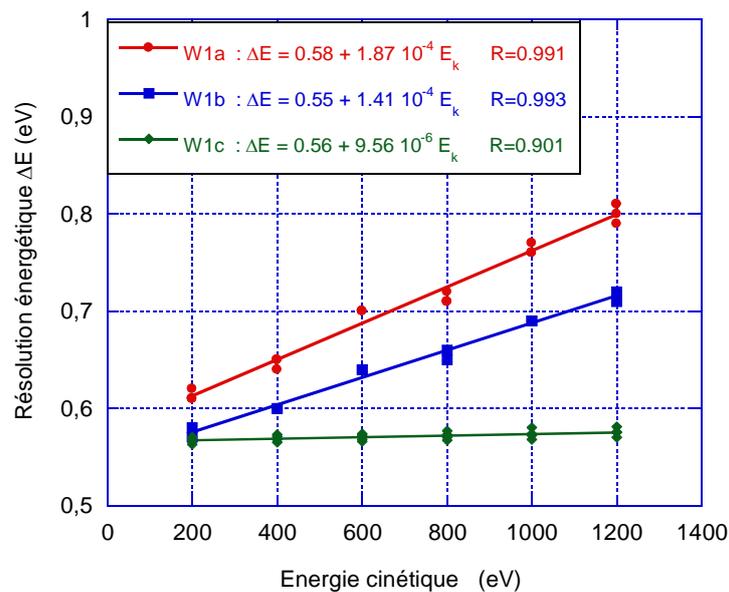


Figure III-21 : Mesures expérimentales de $\Delta E(E_K)$ obtenues avec les différentes fentes d'entrée (cercle : FE1 et FE2, carré : FE3 et losange : FE 4 et FE5) en MMM et HMM.

L'ajustement réalisé avec une fonction linéaire est représenté en ligne continue.

Grâce à la détermination de la résolution énergétique $\Delta E(E_K)$, l'angle α_3 a été calculé suivant l'équation III.8. Les variations de α_3 sont représentées sur la figure III-22 pour les trois ensembles de fentes d'entrée définies précédemment. Ces valeurs ont été ajustées avec une fonction linéaire. Cet ajustement montre également une dépendance de α_3 à la largeur de la fente W1. Effectivement, plus la largeur est grande plus la variation de α_3 est importante. Pour la largeur la plus petite W1c, α_3 présente une variation quasiment nulle en fonction de l'énergie cinétique des électrons de la même manière que pour la résolution énergétique.

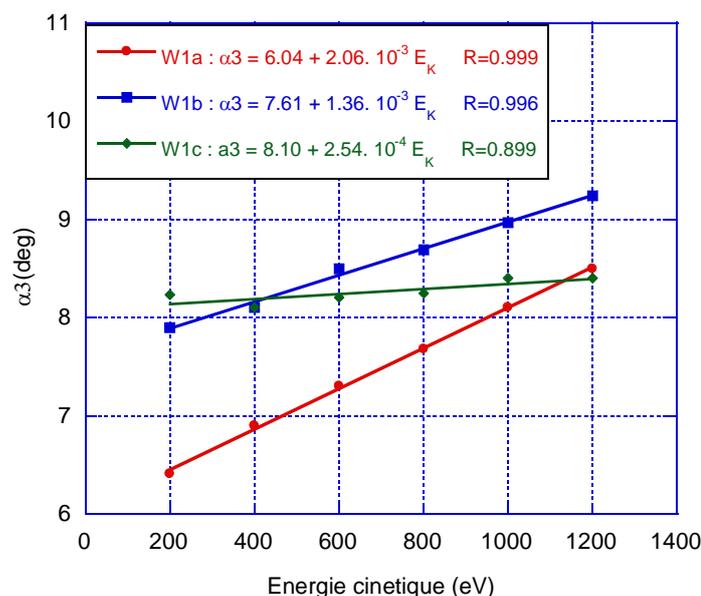


Figure III-22 : Valeurs de l'angle à l'entrée des hémisphères α_3 calculées en fonction de l'énergie cinétique des électrons pour les différentes fentes d'entrée (cercle : FE1 et FE2, carreau : FE3 et losange : FE4 et FE5). L'ajustement linéaire est présenté en ligne continue.

III-3-2-3-3. Angle à l'entrée de l'analyseur α_1 et fonction de transmission

Suite à la détermination des valeurs du grossissement linéaire $M(E_K)$ et à l'angle à l'entrée des hémisphères α_3 pour les différentes fentes d'entrée en HMM et MMM, nous pouvons calculer l'angle d'acceptance α_1 grâce à la relation d'Helmholtz-Lagrange (équation III.7).

La figure III-23 représente les valeurs calculées de l'angle d'acceptance α_1 en mode HMM et MMM pour les différents ensembles des fentes d'entrée (largeur W1a, W1b et W1c). De plus, les courbes d'ajustement pour chaque ensemble ont été réalisées avec une fonction de puissance dans cette figure. Ainsi l'angle d'acceptance varie en E_K^x avec x étant un paramètre d'ajustement qui dépend de la largeur de la fente d'entrée W1.

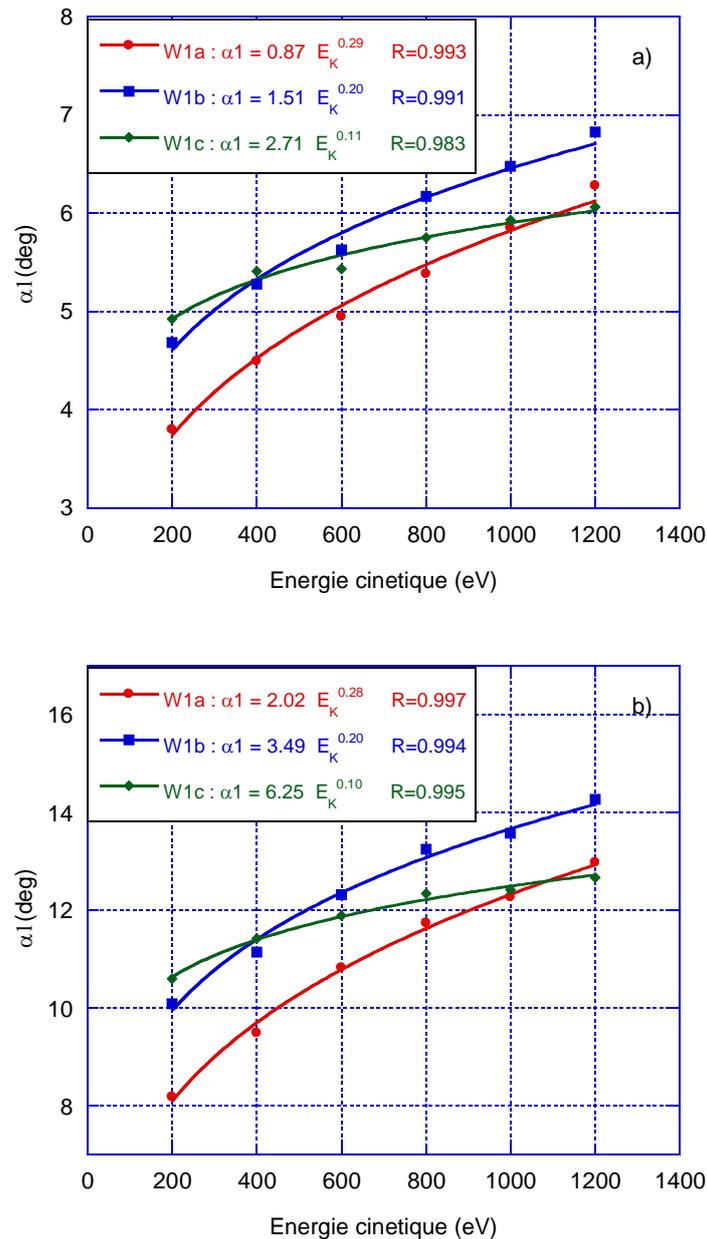


Figure III-23 : Valeurs de l'angle d'acceptance α_1 calculées en fonction de l'énergie cinétique des électrons pour les différentes fentes d'entrée (cercle : FE1 et FE2, carreau : FE3 et losange : FE4 et FE5). L'ajustement linéaire est présenté en ligne continue : a) en mode MMM et b) en mode HMM

Finalement grâce à l'angle d'acceptance α_1 , la fonction de transmission $T(E_K)$ a été calculée en mode MMM et HMM pour les trois familles de fentes d'entrée grâce à l'équation III.36. Ces valeurs calculées sont représentées sur la figure III-24.

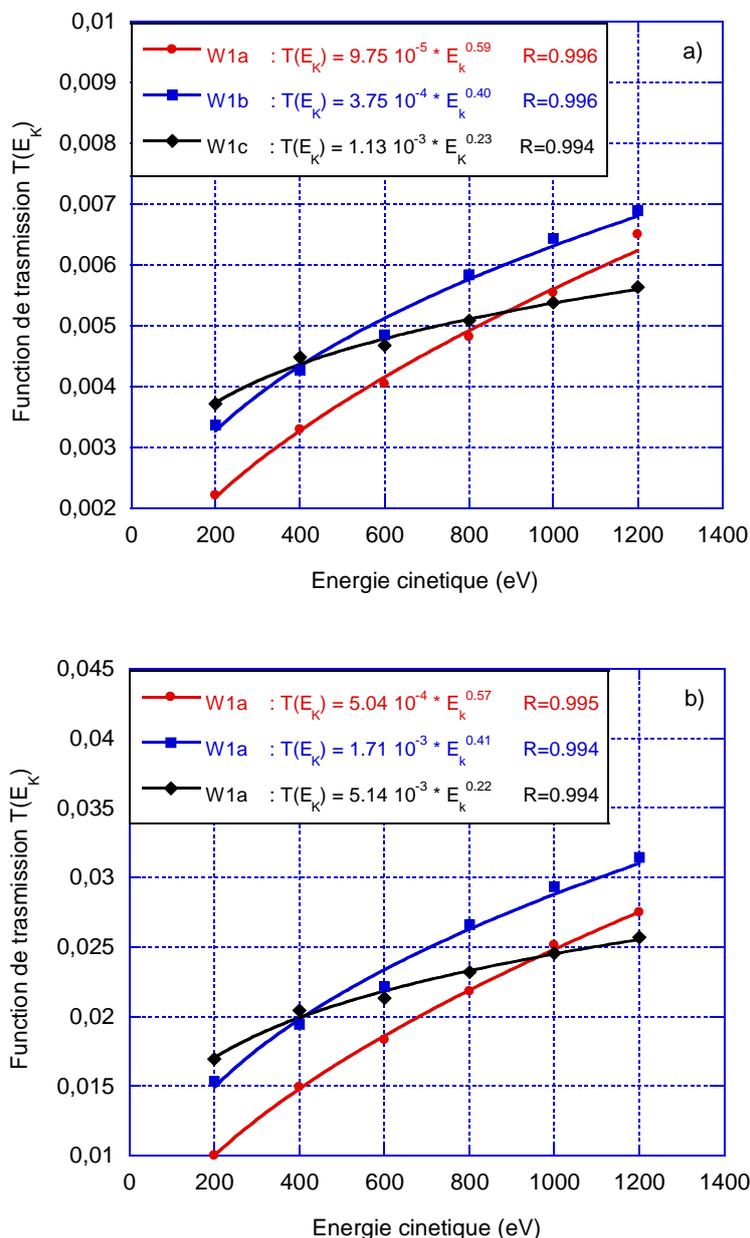


Figure III-24 : Fonction de transmission $T(E_K)$ calculée pour les différentes fentes d'entrée en fonction de l'énergie cinétique des électrons, l'ajustement effectué avec une fonction de puissance est représenté en ligne continue : a) en mode MMM et b) en mode HMM.

Nous pouvons constater que la fonction de transmission $T(E_K)$ augmente en fonction de l'énergie cinétique des électrons. Cette variation peut être ajustée avec une fonction de puissance E_K^x avec x un paramètre d'ajustement qui dépend seulement de la largeur de la fente d'entrée du HSA. L'incertitude sur ces valeurs est de 5%.

III-3-2-3. Conclusion sur la nouvelle méthode

En résumé, notre nouvelle méthode de détermination de la fonction de correction basée sur les images élastiques nous a conduit dans un premier temps à la détermination de la zone d'analyse $A(E_K)$ du HSA, ce qui nous a permis de mettre en évidence la variation de $A(E_K)$ en fonction de l'énergie cinétique des électrons suivant une fonction puissance $E_K^{1.2}$. Le coefficient de cette fonction puissance ne dépend pas de la configuration du HSA.

De plus, grâce à notre méthode, nous avons déterminé la fonction de transmission $T(E_K)$. Ce calcul de $T(E_K)$ est réalisé en deux étapes principales. La première étape consiste à calculer l'angle α_3 après avoir déterminé la résolution énergétique $\Delta E(E_K)$ du HSA tirée de la mesure de la largeur à mi-hauteur des pics élastiques. La deuxième étape se base sur le calcul de l'angle d'acceptance α_1 grâce à l'équation d'Helmholtz-Lagrange qui amène à la détermination de la fonction de transmission $T(E_K)$ grâce à la définition proposée par Drummond [103]. Cette fonction de transmission varie en E_K^x avec x un paramètre d'ajustement positif qui ne dépend que de la largeur de la fente d'entrée des hémisphères dans la direction de dispersion énergétique.

Notre nouvelle méthode nous a donc permis d'exprimer la contribution de la zone d'analyse et de l'angle d'acceptance de façon séparée. Ce procédé conduit donc à une fonction de correction du HSA $F_{CIP}=T(E_K)\times A(E_K)$ qui varie en E_K^{-x} et qui peut être comparée à $F_{CL}(E_K)$ obtenue à partir de la littérature (partie III-3-1).

Le tableau III-3 représente une récapitulation de variations de F_{CIP} , $T(E_K)$ et $A(E_K)$ pour les différentes fentes d'entrée en mode HMM et LMM.

Fente	Transmission T(E _K)		Aire d'analyse A(E _K)		Fonction de correction F _{CIP} (E _K)	
	HMM	MMM	HMM	MMM	HMM	MMM
FE1	$2 \times E_K^{0.58}$	$9.75 \times 10^{-5} \times E_K^{0.59}$	$2379 \times E_K^{-1.22}$	$10663 \times E_K^{-1.22}$	$4758 \times E_K^{-0.64}$	$1.03 \times E_K^{-0.63}$
FE2	$2 \times E_K^{0.58}$	$9.75 \times 10^{-5} \times E_K^{0.59}$	$998 \times E_K^{-1.20}$	$5602 \times E_K^{-1.20}$	$1996 \times E_K^{-0.64}$	$0.54 \times E_K^{-0.64}$
FE3	$5 \times E_K^{0.39}$	$3.75 \times 10^{-5} \times E_K^{0.4}$	$109 \times E_K^{-1.20}$	$643 \times E_K^{-1.20}$	$545 \times E_K^{-0.81}$	$0.024 \times E_K^{-0.83}$
FE4	$19 \times E_K^{0.20}$	$13 \times 10^{-5} \times E_K^{0.23}$	$29 \times E_K^{-1.20}$	$180 \times E_K^{-1.20}$	$551 \times E_K^{-1.01}$	$0.023 \times E_K^{-1.04}$
FE5	$19 \times E_K^{0.20}$	$13 \times 10^{-5} \times E_K^{0.23}$	$477 \times E_K^{-1.21}$	$2312 \times E_K^{-1.21}$	$9063 \times E_K^{-1.01}$	$0.300 \times E_K^{-1.01}$

Tableau III-3: Variations de F_{CIP}(E_K), T(E_K) et A(E_K) pour les différentes fentes d'entrée en mode HMM et LMM.

Cependant, comme décrit dans la partie (III-3-1), les méthodes qui existent dans la littérature ne peuvent donner ni la variation de l'aire d'analyse, ni de l'angle d'acceptance mais seulement la variation globale de la fonction de correction, ce qui montre le grand avantage de notre méthode. Ainsi l'utilisation de F_{CL}(E_K) reste limitée pour certaines études quantitatives comme nous allons le montrer dans la suite.

Dans ce contexte et afin de valoriser notre nouvelle méthode de calibration du HSA, nous allons présenter, dans la partie suivante, la grande efficacité de notre fonction de correction pour les études quantitatives en spectroscopie électronique. Nous montrerons comment utiliser cette fonction de correction et nous comparerons les résultats obtenus avec F_{CIP}(E_K) et F_{COM}(E_K) (F_{COM}(E_K) est la fonction de correction donnée par Omicron le constructeur de notre HSA déterminée par la méthode de Cross).

III-4. Efficacité de la fonction de correction F_C(E_K) pour des études quantitatives en spectroscopie électronique

III-4-1. Utilisation de F_{CIP}(E_K) en spectroscopie XPS

Afin de valoriser notre méthode, nous allons mettre en lumière l'importance de la séparation de l'aire d'analyse A(E_K) et de la fonction de transmission T(E_K) dans la fonction de correction de l'analyseur. Nous allons ainsi démontrer que la fonction de correction va dépendre fortement de la taille de l'objet analysé, et plus précisément de sa taille vis-à-vis de la taille de l'aire d'analyse A(E_K). Pour cela, nous avons réalisé deux types d'échantillon qui amènent deux utilisations différentes de la fonction F_{CIP}(E_K). La figure III-25 schématise ces deux cas. Pour bien comprendre cette figure, nous avons défini une notion importante : la

surface active. La surface active est définie comme étant la surface à partir de laquelle les électrons photoémis sont transmis dans l'analyseur jusqu'à leur détection par les channeltrons.

Le premier cas (figure III-25-cas 1) met en jeu une aire d'échantillon plus grande que l'aire d'analyse $A(E_K)$ quelque soit l'énergie cinétique des électrons émis. Dans ce cas la surface active à la même dimension que l'aire d'analyse $A(E_K)$ et varie en fonction de l'énergie cinétique des électrons émis. Ainsi, il faudra tenir compte de la variation de $A(E_K)$ et $T(E_K)$ dans la fonction de correction qui s'écrit donc sous la forme : $F_{CIP}(E_K) = A(E_K) \times T(E_K)$. L'échantillon 1 est un substrat d'argent pur de 1 cm de diamètre.

Le deuxième cas (figure III-25-cas 2) met en jeu une aire de l'objet analysé plus petite que l'aire d'analyse $A(E_K)$ quelque soit l'énergie cinétique des électrons. Ici la surface active est toujours contenue dans l'aire d'analyse $A(E_K)$. Par conséquent l'aire à prendre en compte dans la fonction de correction n'est autre que la surface « S » de l'objet. En effet, la fonction de correction prend la forme suivante : $F_{CIP}(E_K) = S \times T(E_K)$ et donc varie selon $T(E_K)$. L'échantillon 2 est un substrat d'argent recouvert d'une feuille d'aluminium de 50 μm d'épaisseur contenant un trou de diamètre 500 μm . L'objet analysé est ici le disque d'argent découvert.

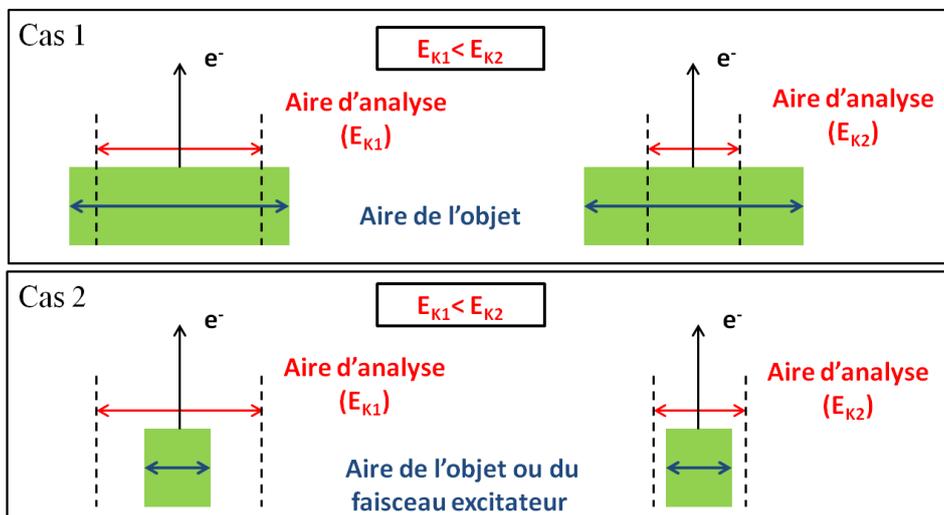


Figure III-25 : Configurations possibles de l'échantillon vis-à-vis de l'aire d'analyse du HSA : cas 1) l'échantillon est toujours plus grand que l'aire d'analyse (la surface active varie avec l'aire d'analyse) et cas 2) l'aire d'analyse est toujours plus grande que l'échantillon ou de l'aire du faisceau exciteur (la surface active est égale à l'aire de l'échantillon ou du faisceau incident)

Des mesures XPS ont été réalisées avec ces deux échantillons en utilisant la source $MgK\alpha$, une détection normale et les modes HMM et MMM. Les pics enregistrés sont Ag4d, Ag3d et Ag3p correspondant respectivement à des énergies cinétiques de 1240 eV, 881 eV et 660 eV. Ce choix est fait parce que ces pics couvrent pratiquement toute la gamme d'énergie de l'XPS.

Grâce à ces mesures, nous allons démontrer l'efficacité de la fonction de correction F_{CIP} en deux parties. La première partie montrera l'influence de l'aire d'analyse sur les mesures XPS. Dans la deuxième partie, une comparaison sera présentée entre des études XPS quantitatives réalisées respectivement avec la fonction de correction F_{CIP} et la fonction donnée par le constructeur Omicron F_{COM} [2] dérivée de la méthode de Cross. Dans ces deux parties, l'intensité expérimentale est mesurée en intégrant l'aire du pic XPS et en utilisant le background de Shirley.

III-4-1-1. Influence de l'aire d'analyse sur les mesures XPS

Nous allons comparer ici les pics XPS obtenus avec l'échantillon 1 avec ceux obtenus avec l'échantillon 2. La figure III-27 représente les pics Ag3d enregistrés pour ces deux échantillons en HMM (figure III-26-a) et MMM (figure III-26-b) en utilisant la fente d'entrée FE1. Ces pics présentent une grande différence d'intensité que ce soit en mode HMM ou en mode MMM. Cette différence est attribuée à la variation de la surface active entre les deux échantillons. En effet, pour l'échantillon 1, la surface active est la surface correspondant à l'aire d'analyse du HSA alors que pour l'échantillon 2, cette surface correspond à l'aire du plot d'argent qui est plus petite que l'aire d'analyse du HSA. Cette observation met donc en évidence l'influence de la surface active sur le signal XPS et par conséquent sur les interprétations quantitatives.

De plus, le calcul du rapport r_{XPS} de l'intensité du pic Ag3d de l'échantillon 1 par celui de l'échantillon 2 peut être comparé au rapport r_{surf} des surfaces actives de ces deux échantillons, c'est-à-dire le rapport de l'aire d'analyse du HSA à l'énergie cinétique du pic Ag3d ($E_K = 881\text{eV}$) déterminée avec notre méthode $A(881\text{eV})$ (surface active de l'échantillon 1) par la surface de l'échantillon 2 $S_{plot\ d'argent}$ (surface active de l'échantillon 2).

$$r_{XPS} = I_{ech1} / I_{ech2} \text{ et } r_{surf} = A(881\text{eV}) / S_{plot\ d'argent}$$

Les rapports obtenus sont $r_{\text{XPS}}=10.55$ et $r_{\text{surf}}=10.30$ pour le HMM et $r_{\text{XPS}}=38.04$ et $r_{\text{surf}}=37.50$ pour le MMM. Ainsi les deux rapports r_{XPS} et r_{surf} présentent un très bon accord dans les deux modes de grossissement. Par conséquent, la surface active est un paramètre important qui doit être pris en compte lors des interprétations quantitatives.

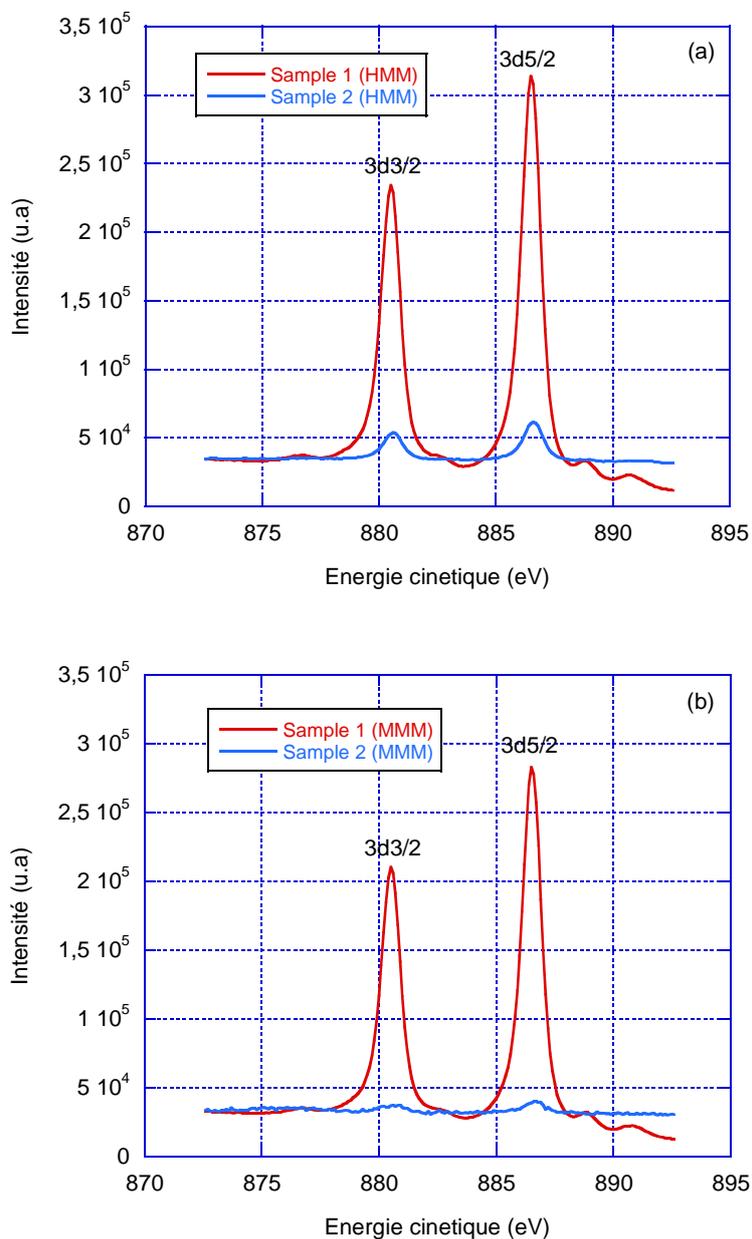


Figure III-26 : Signal de photoémission du pic Ag3d pour l'échantillon 1 (ligne rouge) et pour l'échantillon 2 (ligne bleue) en HMM (a) et MMM (b)

III-4-1-2. Comparaison des résultats obtenus avec les fonctions de correction F_{CIP} et F_{COM}

Nous allons mettre en évidence ici la grande précision des études quantitatives obtenues avec notre fonction de correction F_{CIP} . Pour cela, nous avons effectué une comparaison entre les intensités XPS corrigées avec la fonction de correction F_{CIP} défini dans ce travail et la fonction donnée par le constructeur du HSA Omicron F_{COM} [2]. Les signaux expérimentaux des pics Ag3d, Ag4d et Ag3p ont été enregistrés pour différentes configurations de l'analyseur HSA : HMM et MMM en utilisant différentes largeurs de fentes d'entrée. Soit R_i : le rapport de l'intensité expérimentale I_{EXP} obtenue à partir des spectres enregistrés par l'intensité théorique I_{TH} des photoélectrons déterminée à partir de l'équation III-9. Pour chaque pic X, R_i est défini par :

$$R_i^X = \frac{I_{EXP}^X}{I_{TH}^X} = \frac{I_{EXP}^X}{f(X) \times F_{C_i}(E_X)} \quad (III-36)$$

Avec $f(X) = \Phi\sigma L\lambda_i(E_X)\cos\theta$, I_{EXP} la surface du pic XPS et i la fonction de correction : $F_{CIP}(E_K) = T(E_K) \times A(E_K)$ ou $F_{COM}(E_K) = E_K^{-0.99}$. Dans la suite, le rapport calculé avec notre fonction de correction $F_{CIP}(E_K)$ sera nommé R_{IP} tandis que le rapport calculé avec la fonction $F_{COM}(E_K)$ sera nommé R_{OM} . L'intensité théorique est calculée en utilisant les valeurs des sections efficaces de photo-ionisation obtenues par Scofield [46] et les valeurs du libre parcours moyen (IMFP) obtenu avec l'équation TPP-2M [45].

Nous pouvons noter que, quelque soit la configuration du HSA utilisée (fentes d'entrée et de sortie, mode de grossissement ...) ou de la dimension de l'échantillon, le fabricant ne donne qu'une valeur pour la fonction F_{COM} [2].

Le tableau III-4 résume les valeurs de I_{EXP} , R_{IP} et R_{OM} obtenues en mode HMM et MMM pour les pics Ag4d, Ag3d et Ag3p mesurés sur l'échantillon 1 en utilisant les fentes d'entrées FE1, FE3 et FE5 et de l'échantillon 2 en utilisant la fente d'entrée 1. De plus ce tableau contient les valeurs des écarts-types σ en % de R_{IP} et R_{OM} calculés pour les différents pics d'argent choisis précédemment.

		Echantillon 1						Echantillon 2	
Fente		FE1		FE3		FE5		FE1	
Mode de grossissement		HMM	MMM	HMM	MMM	HMM	MMM	HMM	MMM
I_{EXP}	Ag4d	56257	46893	2813	2721	7905	7965	7970	2129
	Ag3d	624757	526757	33542	33235	90871	92131	59635	16359
	Ag3p	223622	201074	17000	16000	48377	51276	24518	6797
R_{IP}	Ag4d	565603	471456	117676	113827	1.18E6	1.39E6	15.42	4.12
	Ag3d	529652	446571	108788	119179	1.16E6	1.18E6	14	4.07
	Ag3p	509718	458323	95487	89870	997398	1.06E6	15.38	4.25
	$\sigma(\%)$	4.5	2.1	8.4	7.9	6.3	6.8	2	2.1
R_{OM}	Ag4d	881282	734589	88133	85251	1.18 10 ⁶	1.39 10 ⁶	1,39 10 ⁶	370567
	Ag3d	718962	606185	76048	77947	1.16E6	1.18E6	762532	209176
	Ag3p	618037	555720	53066	57891	997398	1.06E6	505795	140219
	$\sigma(\%)$	15.2	13.4	16.6	11.2	6.3	6.8	41.9	40.2

Tableau III-4: Valeurs expérimentales de l'intensité (aire de pic) et le rapport de l'intensité expérimentale par l'intensité théorique du pic XPS pour différentes fentes et modes de grossissement (HMM et MMM).

Les valeurs calculées de l'écart type montrent d'une façon très claire une très faible variation de R_{IP} quelque soit la taille de l'échantillon analysé ou la configuration de l'analyseur HSA choisie. En effet, les écarts types sont compris entre 2 et 8 % pour R_{IP} . Au contraire, les écarts-types de R_{OM} sont beaucoup plus importants : entre 6 et 16% pour l'échantillon 1 et plus de 40% pour l'échantillon 2. Ainsi l'utilisation de la fonction de correction F_{CIP} améliore les interprétations quantitatives des mesures XPS dans le cas où la surface de l'échantillon est plus grande que l'aire d'analyse $A(E_K)$. Lorsque la surface de l'échantillon analysé est plus petite que la surface d'analyse définie par le HSA, l'utilisation de cette fonction devient même nécessaire (écart type de 2% pour F_C contre plus de 40% pour F_{COM}).

Finalement grâce à cette étude, une méthodologie générale d'utilisation de la fonction $F_{CIP}(E_K)$ peut être donnée. Deux cas sont mis en évidence (figure III-26). Dans le premier cas, la surface active de l'échantillon est plus grande que l'aire d'analyse, la fonction de correction du HSA implique à la fois $T(E_K)$ et $A(E_K)$. C'est le cas le plus courant lors des mesures XPS ou UPS. Dans le deuxième cas où la surface de l'objet analysé ou l'aire d'excitation est plus petite que l'aire d'analyse du HSA, la surface active est constante et la fonction de correction varie comme la fonction de transmission $T(E_K)$ avec l'énergie cinétique.

III-4-2. Application de la fonction de correction F_C aux calculs EPES

Comme la technique EPES est le thème principal de cette thèse mais aussi le point de départ de cette étude, nous avons utilisé cette nouvelle fonction de correction pour calculer le coefficient de réflexion élastique η_e^{HSA} . Le calcul de ce coefficient nécessite un bon choix de la fonction de correction F_{CIP} . Or comme défini précédemment dans la partie (III-1-2), cette technique consiste à exciter la surface avec un faisceau d'électrons de quelques dizaines de micromètres de diamètre. Ainsi la technique EPES se situe dans le cas où la surface active est plus petite que l'aire d'analyse $A(E_K)$ et, par conséquent, la fonction de correction utilisée doit varier avec la fonction de transmission : $F_{CIP} = T(E_K)$.

La Figure III-27 montre la comparaison des valeurs théoriques et expérimentales du coefficient de réflexion élastique η_e^{HSA} pour l'argent, l'or et le silicium. Les valeurs théoriques ont été obtenues avec la simulation Monte-Carlo décrite dans le chapitre II tandis que les valeurs expérimentales ont été calculées suivant la méthode présentée dans la partie (III-1-2) en utilisant notre nouvelle fonction de correction. Cependant, comme l'indique la formule III.1, le coefficient de réflexion élastique est déterminé à une constante près qui dépend des conditions expérimentelles telles que le mode de grossissement et la distance de travail de HSA. Cette constante a été déterminée grâce au MC2, elle vaut $2,7 \times 10^{-7}$ en mode MMM.

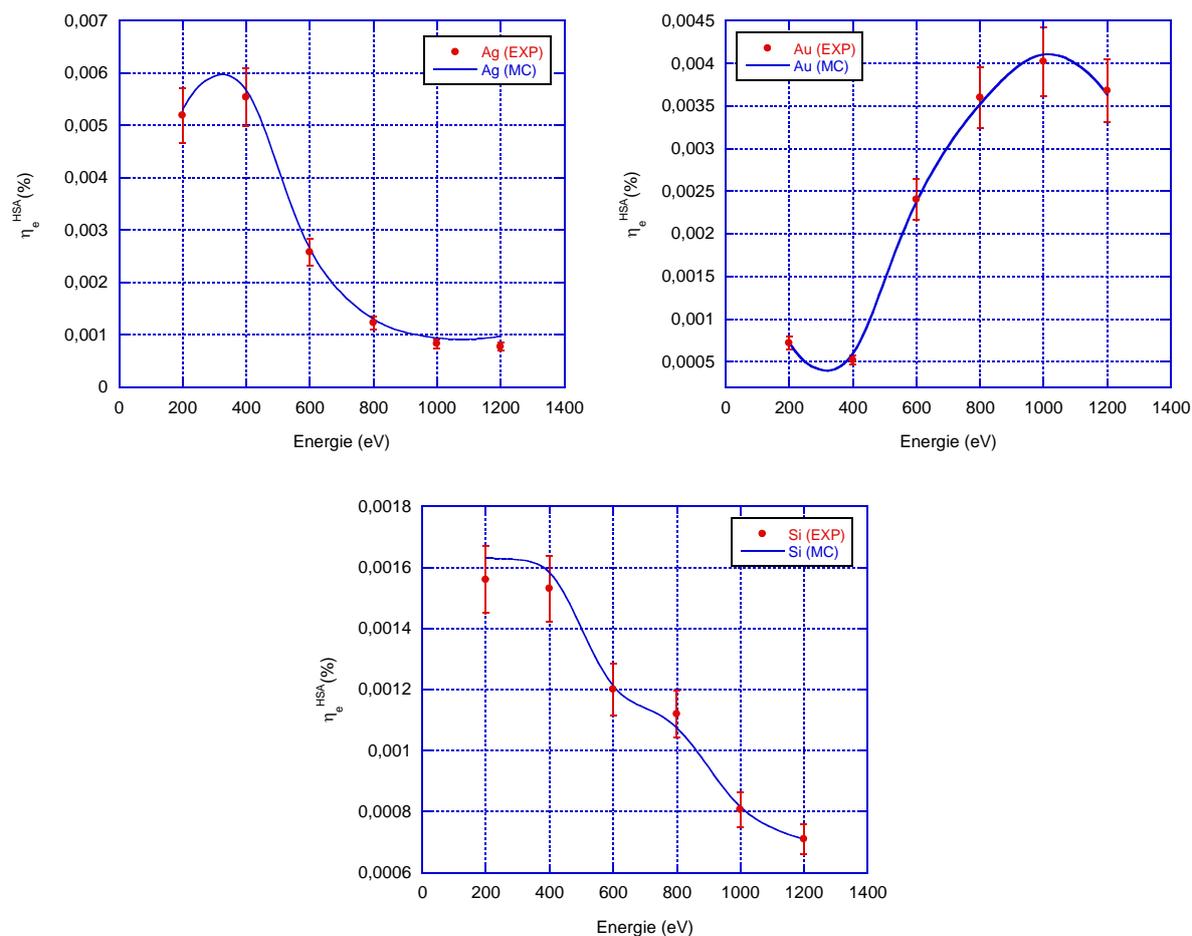


Figure III-27 : Superposition des résultats théoriques et expérimentaux du coefficient de réflexion élastique η_e^{HSA} : la ligne bleue continue représente les simulations Monte-Carlo et les points circulaires en rouge avec des barres d'erreur de 10% représentent les résultats expérimentaux.

La superposition des valeurs théoriques et des valeurs calculées avec la fonction $F_{cIP}(E_K)$ montre un très bon accord. Ce résultat montre deux choses. La première est que notre hypothèse mettant en cause la fonction de correction donnée dans la littérature et adoptée par le constructeur de notre analyseur HSA est juste. La seconde est que notre méthode de détermination de la fonction de correction renforce la précision des résultats expérimentaux.

III-5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu résoudre un problème de désaccord entre le coefficient de réflexion élastique théorique et expérimental détecté suite à une étude comparative. Ce problème est causé par la fonction de correction du HSA donnée par le constructeur. Pour résoudre ce problème, nous avons effectué une étude du fonctionnement de l'analyseur hémisphérique.

Nous avons d'abord étudié en détail les différentes parties qui constituent cet appareil, en particulier la lentille universelle située à l'entrée du HSA afin de mieux comprendre le fonctionnement de ce détecteur. Nous avons également proposé un modèle simplifié du fonctionnement de cet appareil.

Ensuite, nous avons appliqué à ce modèle les lois fondamentales de l'optique électronique telle que la loi d'Helmholtz-Lagrange et nous avons réalisé des images élastiques afin de mettre au point une nouvelle technique permettant de déterminer la fonction de correction du HSA avec une très grande précision. Nous avons mis en évidence que cette fonction de correction est une combinaison entre l'aire d'analyse et la fonction de transmission qui varient avec l'énergie cinétique des électrons.

Finalement, nous avons discuté l'efficacité de cette fonction par rapport aux fonctions tirées de la littérature. Nous avons également défini deux manières d'utiliser notre nouvelle fonction de correction répondant à tous les cas expérimentaux possibles. Ainsi, nous avons montré que cette nouvelle fonction est efficace pour toutes les techniques de spectroscopie électronique et ceci pour toutes les configurations qui peuvent être imposées par les conditions expérimentales à l'inverse de la fonction de correction décrite dans la littérature et utilisée par le constructeur. Cette dernière bien que valide dans le cas de l'XPS quand la surface de l'échantillon est plus grande que l'aire d'analyse de l'HSA, reste moins précise que notre méthode et devient même inefficace dans le cas d'une surface d'échantillon ou d'excitation plus petite que l'aire d'analyse du HSA.

Chapitre IV : Etudes quantitatives : utilisation combinée
des techniques XPS et MM-EPES pour la
caractérisation *in situ* de la nano-structuration des
surfaces

Introduction

Dans le chapitre 3, nous avons présenté une nouvelle méthode de détermination de la fonction de correction d'un analyseur hémisphérique (HSA) à partir d'images élastiques [77]. Cette fonction de correction amène plus de degrés de liberté pour la réalisation d'études quantitatives en améliorant la précision des résultats. Ainsi, à partir de cette fonction, nous avons réussi à mettre en place une nouvelle méthode basée sur la combinaison des techniques XPS et MM-EPES. Cette méthode permet d'étudier la nano-structuration d'un film mince et de déterminer les paramètres qui le caractérisent. En effet, avec cette méthode, nous pouvons accéder simultanément au taux de recouvrement et à l'épaisseur de ce film et, par conséquent, au mode de croissance.

Ce chapitre sera consacré à la description théorique de cette méthode, à la présentation de l'étendue de ses possibilités et à ses limites vis-à-vis des méthodes et techniques d'analyses existantes. Il sera composé de trois parties :

La première partie sera dédiée à l'état de l'art. Nous présenterons les méthodes basées sur les spectroscopies électroniques les plus utilisées afin de déterminer l'organisation à la surface des différents éléments présents.

Dans la deuxième partie, nous allons décrire théoriquement notre méthode en présentant les formalismes mathématiques servant de base à celle-ci. Nous présenterons également le modèle théorique d'organisation de la matière utilisé dans ce travail.

En troisième partie, nous mettrons en application notre méthode afin d'étudier l'organisation d'un dépôt d'or sur un substrat de silicium oxydé (Au/SiO₂/Si). Cette étude sera comparée à une étude réalisée par microscopie électronique *ex-situ* afin de montrer la validité, les limites et les intérêts de notre méthode.

IV-1. Etat de l'art

Plusieurs travaux ont montré que les signaux issus d'un échantillon lors de l'analyse par spectroscopies électroniques dépendent fortement de la morphologie et de l'organisation de la surface [104–108]. Ainsi, les premières modélisations de ces signaux ont abouti à la détermination du mode de croissance d'un film mince par l'intermédiaire d'une méthode standard qui consiste à mesurer le signal issu respectivement du substrat et du film déposé. Ensuite, la variation de ces intensités en fonction du temps de dépôt permet de donner le mode

de croissance [109–111]. Cependant cette méthode reste très globale et ne peut déterminer ni la distribution en profondeur ni la nano-structuration de la surface. Pour cela, d'autres méthodes ont été développées plus récemment. Les deux plus utilisées sont :

- La spectroscopie de photoélectrons X résolue en angle (ARXPS).
- Les méthodes basées sur la création de programmes de simulations informatiques.

IV-1-1. Spectroscopie de photoélectrons X résolue en angle (ARXPS)

L'ARXPS est une technique de caractérisation de surface non destructive. Cette technique constitue un outil très utilisé dans le domaine de la recherche académique mais aussi pour des applications dans le domaine industriel [112]. Elle est employée pour calculer d'une manière précise l'épaisseur des films ultra minces et pour la construction du profil de concentration en profondeur dans un intervalle <10 nm : intervalle variant en fonction du matériau et de l'énergie cinétique des électrons photoémis. En fait, l'ARXPS est gouvernée principalement par deux grandeurs importantes qui sont le libre parcours moyen inélastique des électrons ($\text{IMPF}-\lambda_i$) et la profondeur d'échappement des électrons:

- Le libre parcours moyen inélastique λ_i des électrons est la distance moyenne entre deux collisions inélastiques successives effectuées par l'électron. Il est important de noter que la trajectoire n'est pas nécessairement rectiligne puisqu'il se peut qu'un ou plusieurs chocs élastiques se produisent entre le premier et le deuxième choc inélastique.

- La profondeur d'échappement des électrons désigne la profondeur de l'échantillon d'où les électrons sont émis. A l'inverse de λ_i , cette profondeur dépend de l'angle de collection θ (par rapport à la normale à la surface) et est égale à $\lambda_i \times \cos\theta$.

Avec le choix de l'angle de collection des électrons, l'épaisseur analysée peut être maîtrisée avec précision. La figure VI.1 représente les spectres XPS réalisés sur un substrat de silicium oxydé avec différents angles de collection ($\theta = 5^\circ, 40^\circ$ et 70°). On note que plus l'angle θ devient rasant et plus l'intensité des pics C_{1s} et O_{1s} augmente. Cela s'explique par le fait qu'avec l'augmentation de l'angle de collection, l'épaisseur analysée diminue ce qui engendre une diminution de l'intensité des signaux provenant des atomes des couches superficielles qui sont principalement constituées d'oxygène et de carbone. Ainsi, l'ARXPS

est un outil très puissant pour étudier les surfaces planes et les matériaux amorphes [113–115].

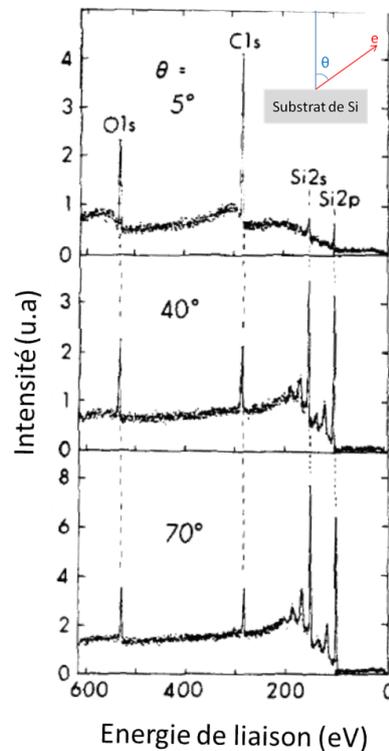


Figure IV-1 : Spectre XPS pour un substrat de Si oxydé : Evolution de l'intensité des pics O_{1s} et C_{1s} avec la diminution de l'angle de collection θ [116].

Cependant dans le cas de surfaces complexes comme des surfaces avec îlots, pores, nanoparticules, l'interprétation des résultats ARXPS devient très difficile à cause de la dépendance de l'intensité XPS liée à la morphologie de la surface qui entraîne des effets d'ombrage notamment [117,118]. Ainsi, pour une quantification fiable des résultats ARXPS, il est nécessaire d'avoir une connaissance de la morphologie de la surface étudiée. Nous nous sommes intéressés à des surfaces possédant une distribution d'îlots : cas observé lorsque la croissance ne se fait pas sous la forme de couches complètes. Subséquemment quelques travaux et spécialement S. Oswald ont essayé de trouver des solutions pour associer à cette technique des simulations informatiques permettant de décrire ces surfaces [117,119].

Cependant cet effort reste limité à certain type de surface avec une organisation homogène et bien connue.

IV-1-2. Méthodes basées sur les simulations informatiques

Le grand progrès dans le domaine des nanotechnologies a donné des structures de plus en plus complexes. Par conséquent, les interprétations quantitatives des résultats expérimentaux, réalisés par spectroscopies électroniques sur ces surfaces, deviennent de plus en plus difficiles voire même impossibles dans certains cas. Ainsi, les scientifiques se sont orientés vers le développement d'une autre méthodologie basée sur des modèles informatiques. Plusieurs études ont été réalisées afin de créer des programmes informatiques capables d'extraire les paramètres de la surface par la modélisation des signaux XPS ou AES. Les programmes les plus raffinés sont le QUASES [120] et le SESSA [121].

IV-1-2-1. QUASES

Le QUASES est un logiciel basé sur la méthode de S. Tougaard [122,123]. A partir de l'analyse du background inélastique d'un spectre XPS par la prise en compte de sa forme et de son intensité, la nano-structuration et la composition morphologique de la surface peut être déterminée. En effet, avec cette méthode, des informations sur le profil en profondeur et le taux de recouvrement de surface peuvent être obtenues.

La figure IV-2 représente quatre échantillons avec différentes distributions de cuivre (Cu) dans l'or (Au) ainsi que les pics XPS réalisés sur chacune de ces structures. Ces pics exposent clairement une importante variation du background en fonction de la distribution du Cu dans l'Au.

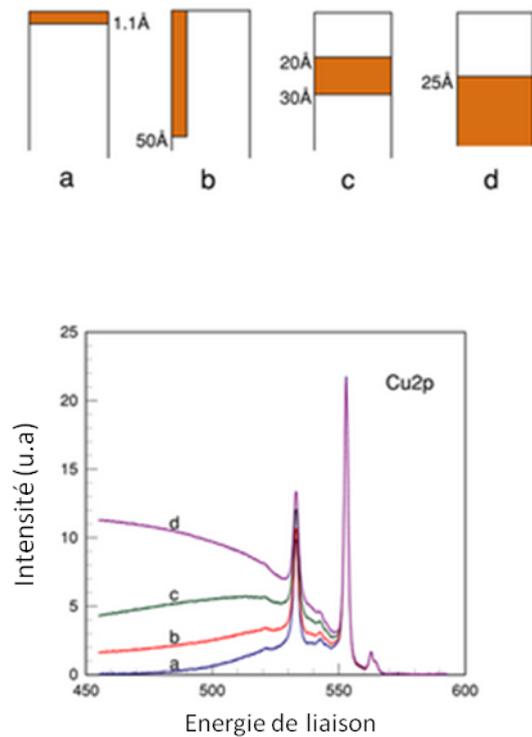


Figure IV-2 : Différentes distributions de Cu dans l’Au et les pics XPS de Cu_{2p} réalisés sur ces quatre structures [124]

Cela est dû au fait que les électrons dans les quatre échantillons ont parcouru des distances différentes dans le solide avant de sortir de la surface et par conséquent la distribution en énergie varie. Ainsi, dans le cas de l’organisation sous forme de couches minces (structure a), très peu d’électrons perdent de l’énergie et l’intensité du background reste faible. Dans le cas où les atomes de Cu sont placés très profondément (structure d), la plupart des électrons auront perdu de l’énergie et se retrouvent dans le background inélastique. Donc, le background inélastique des électrons varie beaucoup avec la structuration de la surface, ce qui explique les différences entre les backgrounds enregistrés pour les structures a, b, c et d.

Il faut également noter que le spectre utilisé dans cette étude doit être mesuré sur une gamme d’énergie suffisamment grande : 100 eV du côté des basses énergies et 50 eV du côté des hautes énergies. Cependant cette méthode ne peut être appliquée en présence d’un autre

pic dans la fenêtre sélectionnée car il interfère avec le fond inélastique [125]. Cela constitue un inconvénient majeur de cette méthode.

IV-1-2-1. SESSA

Le SESSA est un logiciel développé en 2005 par W.Smekal et W.Werner [121]. Il est basé sur l'approche de l'intensité partielle proposée par W.Werner [126]. Ce logiciel permet de simuler et générer des spectres XPS ou AES sur des structures où l'utilisateur peut définir leurs organisations via une interface graphique performante. Cette simulation est utilisée principalement pour étudier les couches minces planes, et permet de déterminer les épaisseurs des différentes couches déposées et de construire ainsi le profil en profondeur. En outre, elle a été appliquée pour interpréter des résultats ARXPS en adaptant une approximation numérique pour gérer les problèmes causés par l'écrantage [127]. Récemment, la dernière version du manuel SESSA [128] montre que le programme a été modifié pour simuler les spectres XPS de surfaces nano-structurées.

IV-2. Nouvelle méthode de caractérisation *in situ* de films ultra-minces

Précédemment, nous avons vu que les spectroscopies électroniques sont de bons candidats pour l'analyse des surfaces nano-structurées. Dans ce cadre, nous allons présenter dans ce qui suit une nouvelle méthode de caractérisation *in situ* capable d'étudier la nano-structuration d'un film ultra mince déposé sur un substrat. Cette méthode est basée sur la combinaison des techniques XPS et MM-EPES et sera nommée « XPS&MM-EPES ».

La méthode XPS&MM-EPES est le fruit des résultats de nos études théoriques présentées dans le chapitre 2 et de la connaissance de la nouvelle fonction de correction du HSA utilisé lors de nos mesures. Cette méthode s'articule en trois étapes :

- La construction de la surface par modélisation des signaux XPS : elle consiste à déterminer les organisations possibles de la surface qui montre un bon accord avec les mesures XPS réalisées.

- La construction de la surface par modélisation MM-EPES : elle consiste à déterminer les organisations possibles de la surface qui donne un bon accord avec les mesures MM-EPES réalisées.

- La superposition des modélisations XPS et MM-EPES afin de déterminer une unique organisation de la surface qui satisfait à la fois les deux techniques et qui représente l'état réel de la surface.

Ainsi, les deux premières étapes doivent s'appuyer sur un modèle adapté de la surface. La figure IV-3 représente le modèle utilisé dans ce travail. Le substrat et le film sont assimilés à une succession de couches d'atomes. Le film est organisé sous forme d'îlots de hauteur moyenne h et ayant un taux de recouvrement total TR , avec TR variant entre 0 (pas de dépôt) et 1 (film déposé sous forme d'une couche complète).

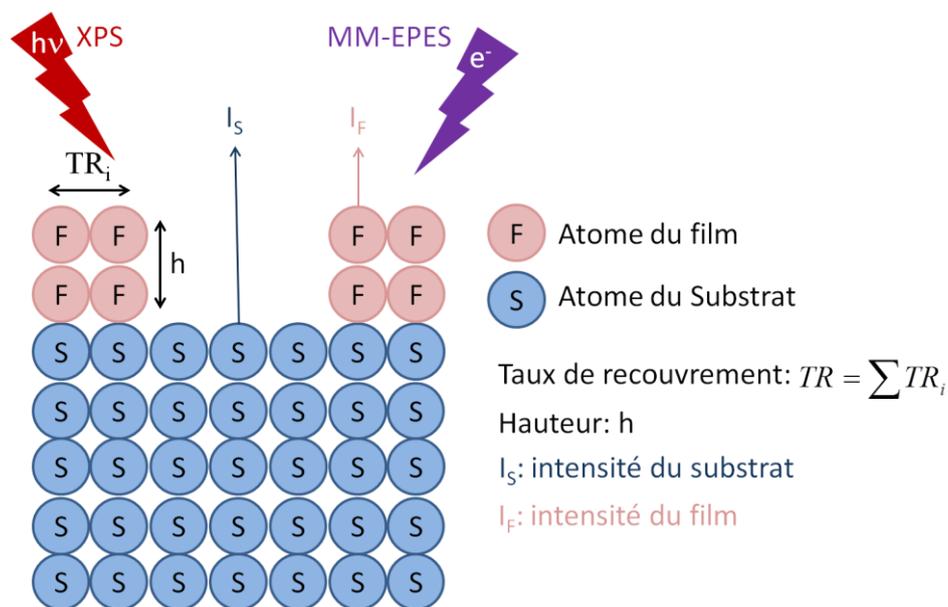


Figure IV-3 : Modélisation de la structure étudiée

IV-3-1. Modélisation des signaux XPS

La première étape consiste à calculer les intensités des photoélectrons issues respectivement du substrat I_s et du film déposé I_f (figure IV-3) afin de trouver les paramètres définissant l'organisation surfacique du dépôt, c'est-à-dire TR et h . Cette modélisation a été faite en utilisant l'équation III.9 définie dans le chapitre 3. A partir de cette équation, pour une collection normale à la surface ($\theta_{ana} = 0$) :

- l'intensité du substrat est donnée par l'équation suivante :

$$I_S = \Phi \sigma_S LD(E_p) T(E_K) A(E_K) \int_0^{\infty} N_S(z) \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda_i^S(E_K)}\right) dz \quad (IV.1)$$

Sachant que la répartition des atomes du substrat suivant z est homogène, l'équation IV-1 pourra s'écrire :

$$I_S = \Phi \sigma_S LD(E_p) T(E_K) A(E_K) N_S \int_0^{\infty} \exp\left(\frac{-z}{\lambda_i^S(E_K)}\right) dz \quad (IV.2)$$

En considérant que le substrat est infini, l'équation suivante est obtenue par une simple intégration par partie:

$$I_S = \Phi \sigma_S LD(E_p) T(E_K) A(E_K) N_S \lambda_i^S(E_K) \quad (IV.3)$$

D'autre part, un film est déposé sur le substrat couvrant ainsi une portion TR de sa surface. Une partie de l'intensité issue du substrat est ainsi atténuée par le film déposé. Avec la prise en compte de la hauteur moyenne h et du taux de recouvrement moyen TR du film déposé l'équation de l'intensité des photoélectrons I_S devient alors:

$$I_S = \Phi \sigma_S LD(E_p) T(E_K^S) A(E_K^S) N_S \lambda_i^S(E_K^S) \times \left[(1-TR) + TR \cdot \exp\left(\frac{-h}{\lambda_i^F(E_K^S)}\right) \right] \quad (IV.4)$$

De même nous avons réalisé les mêmes étapes de calcul afin de déterminer l'intensité XPS provenant du film déposé noté I_F :

$$I_F = \Phi \sigma_L LD(E_p) T(E_K^F) A(E_K^F) N_L \lambda_i^F(E_K^F) \left[1 - \exp\left(\frac{-h}{\lambda_i^F(E_K^F)}\right) \right] \times TR \quad (IV.5)$$

Ensuite en calculant le rapport entre l'intensité du substrat (Eq IV.4) et du film déposé (Eq IV.5), une relation entre TR et h est obtenue. Cette relation est donnée par l'équation suivante :

$$TR = \frac{R}{R \left(1 - \exp \left(\frac{-h}{\lambda_i^F(E_K^S)} \right) \right) + K \left(1 - \exp \left(\frac{-h}{\lambda_i^F(E_K^F)} \right) \right)} \quad (IV.6)$$

Avec

$$K = \frac{\sigma_F T(E_K^F) A(E_K^F) N_F \lambda_i^F(E_K^F)}{\sigma_S T(E_K^S) A(E_K^S) N_S \lambda_i^S(E_K^S)} \quad (IV.7)$$

Et

$$R = \frac{I_F}{I_S} \quad (IV.8)$$

Le rapport R sera déterminé à partir des valeurs expérimentales de I_S et I_F .

Ainsi, la modélisation des signaux XPS nous donne une relation entre l'épaisseur et le taux de recouvrement du film déposé. Cependant, plusieurs combinaisons (TR, h) sont possibles satisfaisant les intensités enregistrées. Donc, cette formule ne suffit pas pour obtenir le couple (TR, h) représentant l'organisation réelle de la surface.

IV-3-1. Modélisation des signaux MM-EPES

Dans le chapitre 2, nous avons montré avec le MC2 que le coefficient de réflexion élastique $\eta_e(\%)$ dépend de plusieurs paramètres, notons parmi ces paramètres la géométrie de surface impliquée dans l'étude de structures complexes telles que les surfaces nanoporeuses ou avec créneaux [23,38,58].

Ainsi, la deuxième étape de notre méthode consiste à utiliser ce coefficient $\eta_e(\%)$ calculé suivant les procédures présentées dans la partie III-1-2. A partir de la figure IV-3, nous pouvons voir que la surface étudiée est composée de deux régions, l'une est couverte par le film et l'autre est non couverte, ainsi l'intensité du pic élastique enregistré est la somme des intensités réfléchies par ces deux régions. Par conséquent, $\eta_e(\%)$ peut s'écrire sous la forme :

$$\eta_e(\%) = \eta_e^S(\%) \times (1 - TR) + \eta_e^F(\%) \times TR \quad (IV.9)$$

Avec TR le taux de recouvrement moyen, $\eta_e^S(\%)$ et $\eta_e^F(\%)$ sont respectivement les coefficients de réflexions élastiques du substrat et de la zone recouverte par le film déposé. $\eta_e^S(\%)$ et $\eta_e^F(\%)$ sont calculés grâce au programme MC2 [37] décrit en détail dans le chapitre 2. Par conséquent, avec les valeurs de $\eta_e^S(\%)$ et $\eta_e^F(\%)$ calculées, TR peut être déterminé à

partir de l'équation IV.9. Cependant le calcul de $\eta_e^F(\%)$ nécessite la connaissance de la hauteur h du film déposé. En effet $\eta_e^F(\%)$ dépend du nombre de monocouches déposées sur le substrat.

Ainsi si l'épaisseur est inconnue, toutes les possibilités de $\eta_e^F(\%)$ doivent être prises en compte dans la détermination de TR. Donc, comme pour la modélisation des signaux XPS, la méthode MM-EPES donne de nombreuses combinaisons possibles de (TR, h) qui satisfont la valeur expérimentale de $\eta_e(\%)$.

En conclusion, l'utilisation des techniques XPS ou MM-EPES seule n'est pas en mesure de donner les valeurs réelles de TR et h . Assurément, chaque méthode donne plusieurs solutions possibles de (TR, h). Notre méthode consiste à superposer toutes ces combinaisons afin d'obtenir une solution unique représentant l'organisation réelle de la surface et ainsi le mode de croissance.

Afin de montrer les avantages et les limites de cette méthode pour l'étude de surfaces nano-structurées, nous avons choisi de l'utiliser dans le cas du dépôt d'un film mince d'or sur un substrat de silicium (111).

IV-3. Etude des premiers stades de la croissance d'un film d'or sur silicium

IV-3-1. Préparation des échantillons

Les échantillons étudiés sont élaborés sous ultra-vide (10^{-7} Pa). Après l'introduction du substrat de silicium dans la chambre de préparation, un dépôt d'or est réalisé grâce à une cellule d'évaporation de type Knudsen chauffée à 1200°C . Tous les échantillons sont préparés dans les mêmes conditions expérimentales, seul le temps de dépôt varie afin de modifier la quantité d'or déposée. Ainsi 5 échantillons ont été préparés avec différents temps de dépôts de 2, 10, 40, 120 et 240 minutes respectivement pour les échantillons 1 (Ech1), 2 (Ech2), 3 (Ech3), 4 (Ech4) et 5 (Ech5).

Il est à noter que les substrats de silicium ont été stockés à l'air durant une longue période ce qui suggère la présence d'une couche d'oxyde natif. Cette couche va être étudiée en détail dans la suite. De plus les mesures XPS ont souligné la présence d'une contamination des surfaces au carbone. Cette contamination a été ôtée à l'aide d'un bombardement ionique Ar^+ (énergie des ions = 1 keV et courant de $5 \mu\text{A cm}^{-2}$) pendant 10 min avec une pression de 10^{-5} Pa. Les surfaces ont été contrôlées par XPS avant le dépôt d'or.

Dans la suite de ce chapitre, le substrat de silicium oxydé sera nommé « SiO_2/Si » tandis que les échantillons d'or sur silicium oxydé seront nommés « $\text{Au}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ».

IV-3-2. Détermination de la composition et de l'épaisseur de la couche d'oxyde natif

Avant d'étudier les premiers stades de la croissance d'un film d'or sur SiO_2/Si , il est d'une importance majeure de bien définir la surface de départ. Ainsi la couche d'oxyde natif sur le substrat de silicium doit être prise en compte dans nos modélisations par les calculs des intensités XPS et MM-EPES. La figure IV-4 représente une schématisation de la structure SiO_2/Si . Elle est constituée d'un substrat infini de silicium recouvert d'une couche d'oxyde natif d'épaisseur E .



Figure IV-4 : Modélisation de la structure SiO_2/Si

Grace à la technique XPS, la composition chimique et l'épaisseur E de la couche d'oxyde ont pu être déterminés. Pour cela, le pic Si_{2p} a été enregistré (Figure IV-5) et décomposé en utilisant le background de Shirley. Cette décomposition montre la présence de deux pics à 99,4 et 103,4 eV qui sont attribués respectivement aux liaisons Si-Si et Si-O-Si. Les 4 eV de décalage entre les deux pics indiquent que l'oxyde natif est composé purement de SiO_2 [129].

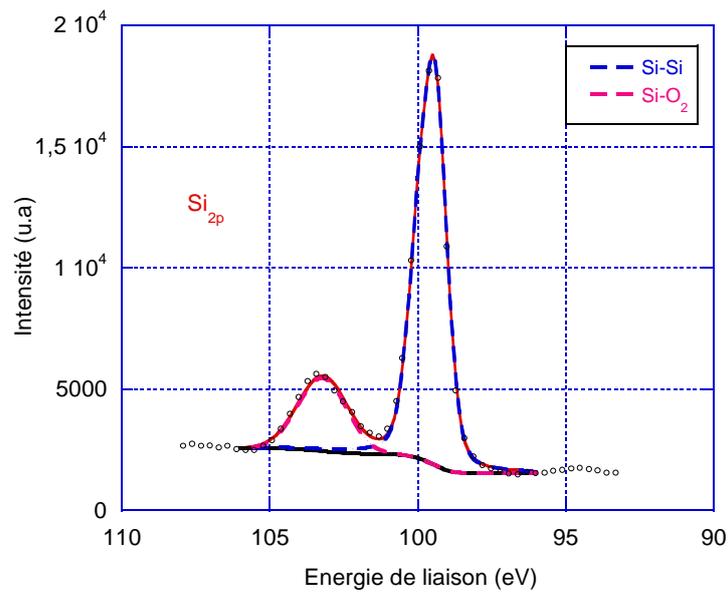


Figure IV-5: Décomposition du pic de photoémission Si_{2p} obtenu sur la structure SiO₂/Si

L'épaisseur E de la couche d'oxyde natif est alors déterminée grâce à l'équation IV.6 et est égale à 2,4 nm, ce qui est en bon accord avec les valeurs citées dans la littérature variant entre 1 et 3 nm en fonction de l'environnement de stockage [130,131].

Dans le reste de ce travail, l'épaisseur E et la composition chimique de la couche d'oxyde natif seront prises en compte dans toutes les interprétations expérimentales et les simulations effectuées avec le programme MC2. De plus, ces interprétations et simulations seront faites en utilisant les valeurs de la section de photo-ionisation déterminées par Scofield [46] et le libre parcours moyen inélastique des électrons (IMPF- λ_i) donné par la formule TPP-2M [45].

IV-3-3. Application de la méthode XPS&MM-EPES

Après la caractérisation de la couche d'oxyde natif, nous avons commencé l'étude de premiers stades de la croissance d'un film d'or sur SiO₂/Si à l'aide des mesures XPS réalisées au cours du dépôt d'or.

La figure IV-6 représente les pics Au4f et Si_{2p} enregistrés sur les cinq échantillons préparés (Ech 1 à Ech 5). Afin de donner une vision claire de l'évolution de l'intensité du pic

Au4f par rapport à l'intensité du pic Si2p après différents temps de dépôt, les spectres XPS ont été normalisés par rapport à l'intensité du pic Si2p. L'évolution des pics Au4f par rapport aux pics Si2p observée est due à l'augmentation de la quantité d'au déposée sur le silicium. Il est très important de noter que quelque soit la quantité d'au déposée, le signal du pic Si2p est toujours détectable ce qui suggère que l'or n'est pas déposé sous la forme d'un empilement de couches atomiques complètes sur la surface de SiO₂/Si.

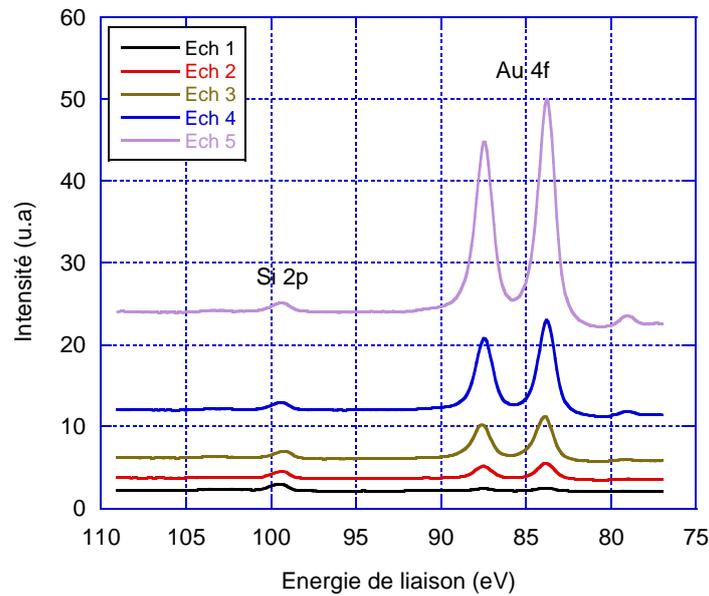


Figure IV-6: Pics de photoémission Si2p et Au4f enregistrés sur les échantillons 1 à 5. Les spectres XPS ont été normalisés par rapport à l'intensité du pic Si2p

Pour confirmer ces hypothèses, nous nous sommes penchés sur les résultats MM-EPES théoriques obtenus grâce au programme MC2 présenté dans le chapitre 2 et sur les résultats expérimentaux du coefficient de réflexion élastique (partie III-1-2).

La figure IV-7 représente les valeurs théoriques des coefficients de réflexion élastique $\eta_e(\%)$ calculées : pour l'or pur ($\eta_e^{\text{Au}}(\%)$), pour des structures SiO₂/Si ($\eta_e^{\text{SiO}_2/\text{Si}}(\%)$) et pour des structures Au/Si/SiO₂ ($\eta_e^{\text{Au/SiO}_2/\text{Si}}(\%)$) ayant 1, 2 et 3 monocouches d'or [37,38]. Il est à noter qu'à partir de quatre monocouches d'au déposées sur SiO₂/Si, le coefficient élastique $\eta_e(\%)$ converge vers le coefficient $\eta_e(\%)$ de l'or massif. Ceci s'explique par le fait que la technique

MM-EPES est très sensible à la zone superficielle de la surface et possède un pouvoir de pénétration dans la matière d'environ 1nm [23] (partie II-3-2-1). De plus, sur la même figure IV-17, le $\eta_e(\%)$ expérimental de l'échantillon 3 est représenté avec des barres d'erreur de 10 % estimées en tenant compte des conditions expérimentales.

Cependant, le coefficient de l'échantillon 3 correspond en aucun cas au coefficient $\eta_e^{\text{Au/SiO}_2/\text{Si}}(\%)$ calculé avec des couches complètes d'or. En fait, $\eta_e(\%)$ de l'Ech 3 représente une combinaison des coefficients $\eta_e^{\text{Au/SiO}_2/\text{Si}}(\%)$ et $\eta_e^{\text{SiO}_2/\text{Si}}(\%)$. Cela confirme les interprétations faites par XPS qui suggèrent que l'or ne se dépose pas sous la forme d'un empilement de couches atomiques complètes sur la surface de SiO₂/Si. Par conséquent, le mode de croissance approprié pour la structure Au/SiO₂/Si est celui de Volmer-Weber. A partir de la première phase d'évaporation, l'or déposé s'organise sous forme d'ilots sans couvrir totalement la surface de silicium. Les autres échantillons préparés (non présentés sur la figure IV-7) montrent le même comportement que l'Ech 3. Ces résultats sont en bon accord avec d'autres travaux publiés qui montre que l'or se dépose sous forme d'ilots sur la surface SiO₂/Si [132–134].

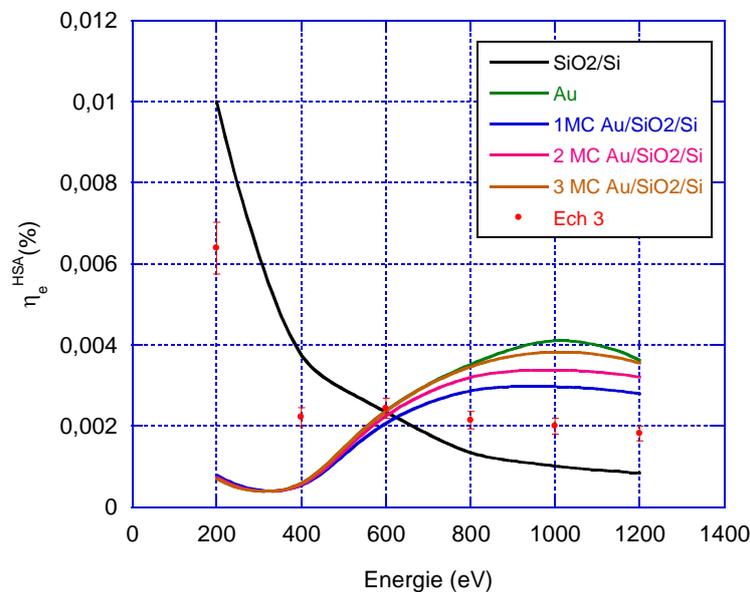


Figure IV-7 : Coefficients de réflexion élastique obtenus théoriquement avec le programme MC2 pour un substrat de silicium oxydé (SiO₂/Si), un substrat d'or pur (Au), une monocouche d'or sur un substrat de silicium oxydé (1 MC Au/SiO₂/Si), deux monocouches d'or (2 MC Au/SiO₂/Si) et trois monocouches d'or (3 MC Au/SiO₂/Si) comparés au coefficient de réflexion élastique obtenu expérimentalement sur l'Ech3

A partir des interprétations des spectres XPS et MM-EPES, nous avons déterminé le mode de croissance de l'or sur la surface de SiO₂/Si. Nous allons maintenant utiliser la méthode XPS&MM-EPES présentée dans la partie IV-2 pour étudier la morphologie de la surface du dépôt d'or et obtenir des informations sur sa nano-structuration.

Comme indiqué précédemment dans la partie de description théorique, l'application de cette méthode est basée sur trois étapes :

La première consiste à déterminer les couples (TR, h) possibles avec la modélisation des signaux XPS en utilisant l'équation IV.6. Pour cela, les intensités de photoélectrons provenant du substrat de silicium et du film d'or sont nécessaires. Ces intensités sont calculées par l'intégration de l'aire des pics Au4f et Si2p à l'aide du background de Shirley.

Dans la deuxième étape, les combinaisons possibles des couples (TR, h) sont déterminées par la technique MM-EPES en utilisant l'équation IV-8. En effet, pour chaque h possible on calcule le taux de recouvrement TR qui lui est associé. Ces calculs ont été faits en utilisant les valeurs expérimentales des coefficients de réflexions élastiques obtenus sur les structures Au/SiO₂/Si et les coefficients $\eta_e^{\text{Au/SiO}_2/\text{Si}}(\%)$ et $\eta_e^{\text{SiO}_2/\text{Si}}(\%)$ qui ont été calculés avec le programme MC2.

La troisième partie consiste à superposer la courbe de TR en fonction de h obtenue à partir des modélisations XPS et MM-EPES. La figure V-17 représente cette étape finale obtenue pour les 5 échantillons (Ech 1 à Ech 5).

La courbe TR(h) obtenue à partir des signaux XPS varie comme une fonction exponentielle décroissante. Cette fonction présente une grande variation pour les petites valeurs de h et devient ensuite presque constante pour les plus grandes valeurs de h. Cet effet est dû au coefficient d'atténuation $\alpha = \exp(-h/\lambda_i)$ qui induit une profondeur d'analyse de l'ordre de 8 nm pour l'or [135]. De même, la courbe TR(h) obtenue à partir des signaux MM-EPES montre une grande décroissance pour les petites valeurs de h, puis cette variation devient constante. En fait, cette décroissance rapide est due au fait que la profondeur d'échappement de la technique MM-EPES est limitée à la zone superficielle de la surface (de l'ordre de 1 nm) [30]. Ainsi à partir de courbes TR(h), on voit la multitude de combinaisons possibles pour ces paramètres de surface.

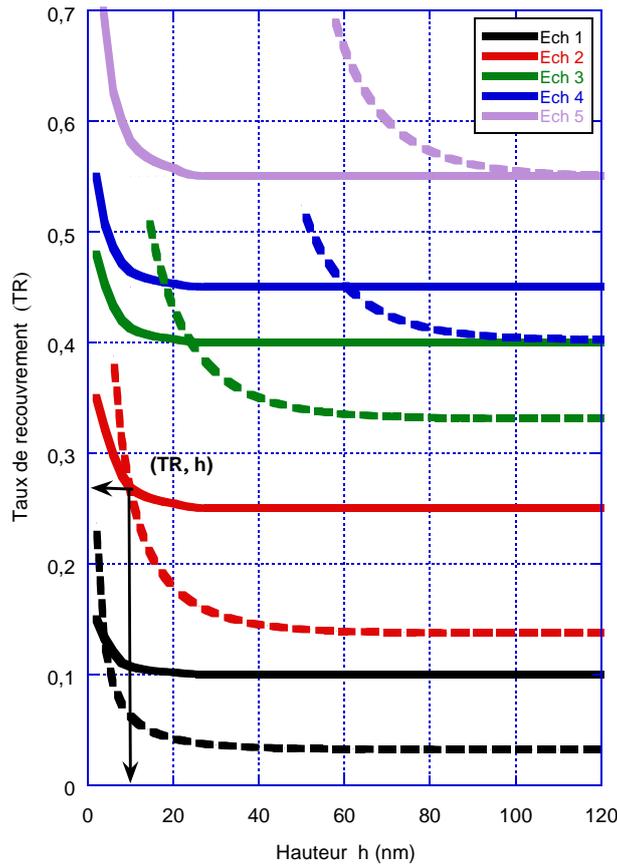


Figure IV-7 : Superposition entre les couples possibles (TR, h) obtenus par XPS (ligne en pointillé) et MM-EPES (ligne continue) pour tous les échantillons (Ech1 – Ech5)

On remarque la présence d'un point d'intersection entre les courbes obtenues par XPS et par MM-EPES, ce point représente l'unique couple (TR, h) qui satisfasse à la fois les signaux XPS et MM-EPES. Par conséquent, ce point donne les paramètres réels de l'organisation de la surface. Ces couples sont respectivement $(0,13, 0,4 \text{ nm})$, $(0,26, 1 \text{ nm})$, $(0,4, 2,3 \text{ nm})$, $(0,45, 5,9 \text{ nm})$ et $(0,55, - \text{ nm})$ pour Ech1, Ech 2, Ech 3, Ech 4 et Ech 5.

Avec ces résultats obtenus, on remarque que pour l'Ech 5 la méthode XPS&MM-EPES ne peut pas donner à la fois TR et h. En effet, la partie quasi constante de la courbe TR(h) déterminée par XPS coïncide avec la partie constante de la courbe TR(h) déterminée par MM-EPES (figure IV-7). Ainsi, seulement le taux de recouvrement peut être déterminé par la méthode XPS&MM-EPES pour l'Ech 5. En conséquence l'utilisation de la combinaison des techniques XPS et MM-EPES pour la détermination de TR et h est limitée par l'épaisseur

dans le cas des films minces (de l'ordre de 6 nm dans le cas de la structure Au/SiO₂/Si). Ceci est dû principalement à la dépendance de la méthode XPS&MM-EPES au coefficient d'atténuation α (II-1-1-2) qui dépend du libre parcours moyen inélastique des électrons ($\text{IMPF} \cdot \lambda_i$) et qui limite la profondeur d'échappement de l'XPS.

Egalement, il est à noter que cette méthode peut être limitée par la technique MM-EPES. En effet nous avons vu dans le chapitre 2 que les valeurs de $\eta_e(\%)$ dépendent de plusieurs paramètres comme l'énergie primaire des électrons [37], l'analyseur d'électrons mais surtout du matériau étudié [30]. Ainsi, la technique MM-EPES ne peut pas donner d'information sur l'organisation de surface si le numéro atomique du substrat et du film déposé sont très proches. Dans ce cas, les coefficients de réflexion élastique ne présentent pas assez de différences entre eux pour que la détermination de la morphologie de surface soit possible.

IV-3-4. Validation des résultats obtenus avec la méthode XPS&MM-EPES

La validation des résultats obtenus avec notre méthode est réalisée par deux procédures. La première procédure consiste à vérifier la variation de la quantité d'or déposée sur les surfaces de SiO₂/Si en fonction du temps. En effet, tous les dépôts ont été effectués dans les mêmes conditions expérimentales avec seulement la variation du temps de dépôt. Cela suggère que la quantité d'or déposée sur la surface doit être proportionnelle au temps de dépôt.

Pour cela, nous avons tracé la variation de l'épaisseur équivalente d'or en fonction du temps de dépôt (figure IV-8). Cette épaisseur équivalente d'or représente l'épaisseur du film déposée si ce dernier était organisé sous forme de monocouches atomiques complètes sur la surface de SiO₂/Si. Ce paramètre est obtenu par la multiplication du taux de recouvrement par la hauteur des îlots ($\text{TR} \times h$).

Comme le montre la figure IV-8, ces valeurs peuvent être ajustées à l'aide d'une fonction linéaire ce qui prouve la fiabilité du couple (TR, h) déterminé.

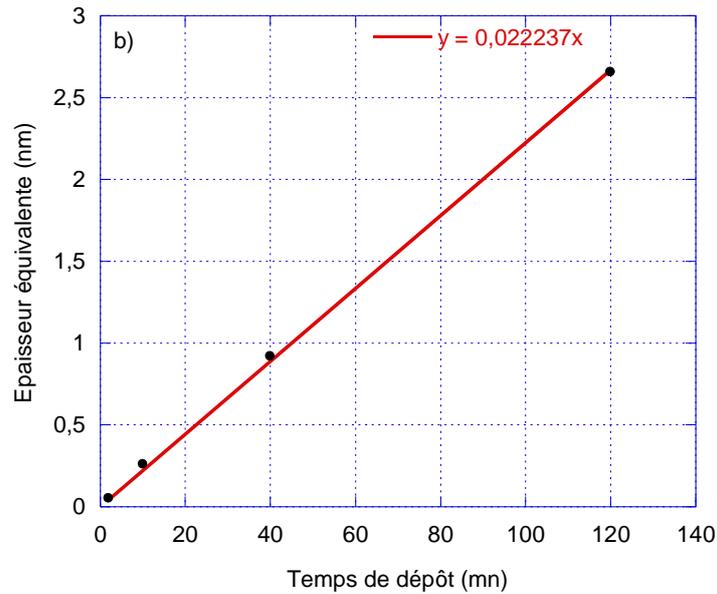


Figure IV-8: Evolution de l'épaisseur équivalente de l'or ($TR \times h$) en fonction du temps de dépôt pour les échantillons (Ech 1 - Ech 4)

Cependant cette vérification préliminaire n'est pas suffisante pour la validation de notre méthode. Ainsi, dans un deuxième temps, nous avons réalisé une étude microscopique afin d'obtenir par d'autres méthodes les paramètres TR et h.

La figure IV-9 représente les images MEB et AFM (techniques décrites dans le chapitre 1) réalisées sur les échantillons 2, 4 et 5 (les autres ne sont pas présentés sur cette figure). Dans un premier temps, nous pouvons voir que ces images montrent que l'or s'organise sous forme d'ilots. En effet, ces images montrent que le diamètre moyen et la hauteur des ilots augmentent lorsque la quantité d'or déposée augmente. Ceci confirme nos interprétations obtenues par XPS et MM-EPES qui suggèrent que l'or n'est pas déposé sous forme de monocouches.

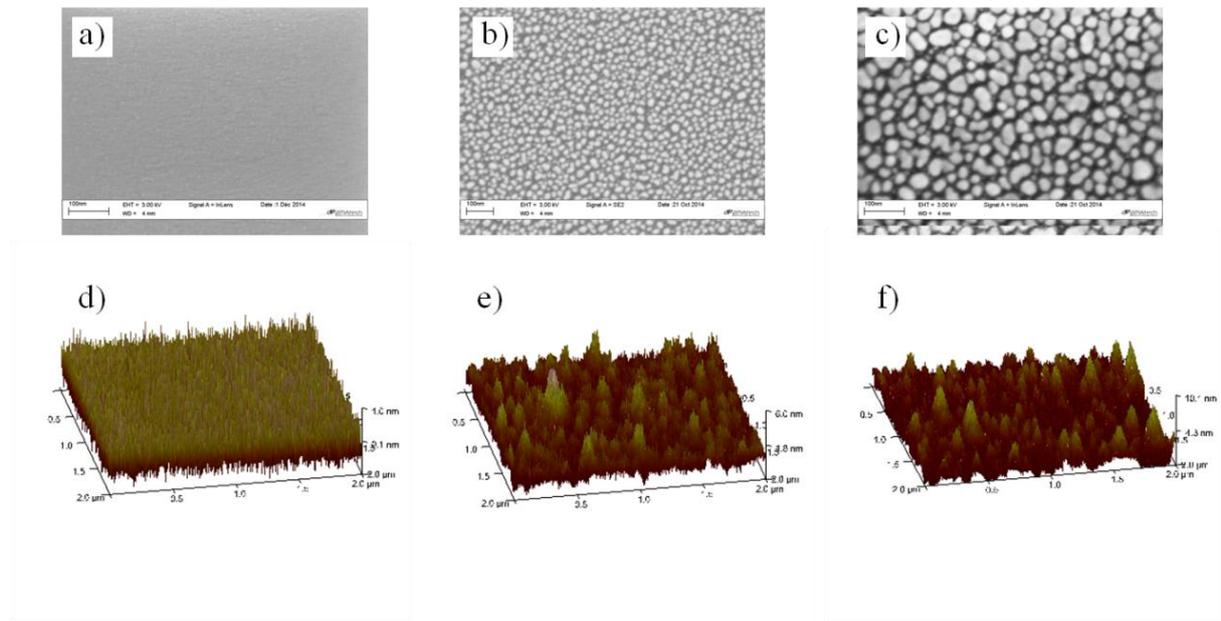


Figure IV-9: Images MEB (a=Ech 2, b=Ech 4, c=Ech 5) et AFM (d=Ech 2, e=Ech 4, f=Ech 5) effectuées sur les échantillons préparés

De plus, nous pouvons déterminer le taux de recouvrement TR et la hauteur h des ilots à partir de ces images. Ainsi, le taux de recouvrement TR a été déterminé à partir des images MEB traitées par la méthode de segmentation [136] qui est décrite dans l'annexe II et la hauteur des ilots h a été déterminée à partir des images AFM. Les valeurs (TR, h) obtenues par ces techniques microscopiques sont comparées dans le tableau 1 avec les résultats obtenus par notre méthode XPS&MM-EPES.

	Ech1	Ech 2	Ech 3	Ech 4	Ech 5
XPS & MM-EPES	TR = 0.13 h = 0.4 nm	TR = 0.26 h = 1 nm	TR = 0.4 h = 2.3 nm	TR = 0.45 h = 5.9 nm	TR = 0.55 h = ?
SEM & AFM	-	-	TR = 0.42 h = 2.1 nm	TR = 0.46 h = 5.6 nm	TR = 0.54 h = 11 nm

Tableau IV-1: Paramètres de surface TR et h déterminés respectivement avec l'XPS&MM-EPES et les images MEB et AFM pour les différents échantillons préparés (Ech 1 –Ech 5)

Pour les échantillons 3 et 4, cette étude comparative montre un très bon accord entre les paramètres (TR, h) déterminés par l’XPS-MM-EPES et ceux déterminés par les images AFM et MEB.

Pour l’Ech 1 et l’Ech 2 les techniques microscopiques ne donnent aucune information sur l’organisation de la surface (Figure IV-9), alors que les caractérisations XPS & MM-EPES soulignent la présence d’une petite quantité d’or qui est organisée sous forme d’îlots et donnent le couple (TR, h) (tableau IV-1). Les hauteurs des îlots déterminées sont 0,4 nm et 1 nm, respectivement pour l’Ech 1 et l’Ech 2. En effet, ces valeurs sont en dehors de la limite de détection du MEB et de l’AFM couramment utilisés dans le domaine de caractérisation du matériau. A titre d’exemple pour un MEB FEG JSM-7100TTLS LV qui est parmi les dernières versions de la compagnie JEOL, la résolution latérale est de 1.5 nm [137]. Pour un AFM opérant à l’air la résolution en profondeur est de l’ordre de 1nm.

La caractérisation de la première phase de croissance où des structures de très faibles tailles nanométriques reste possible par ces techniques de microscopies, mais nécessite des appareils de très haute résolution et très coûteux tels que le microscope électronique à transmission ou l’AFM sous ultra-vide [133,138,139]. En outre, ces méthodes sont généralement destructives et leurs utilisations nécessitent des procédures de préparation de mesures compliquées et souvent longues telle que l’amincissement des échantillons pour le TEM.

Pour l’Ech 5, l’XPS&MM-EPES ne peut pas donner le couple (TR, h) pour les raisons expliquées précédemment tandis que ces informations sont bien fournies par le MEB et l’AFM. Par conséquent notre méthode *in situ* basée sur les techniques XPS et MM-EPES est très appropriée pour l’étude de la nano-structuration de surface dans les premières phases de croissance.

IV-4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une méthode de caractérisation *in situ* basée sur la combinaison des spectroscopies XPS et MM-EPES. Cette méthode donne la possibilité de caractériser et de déterminer le mode de croissance et la nano organisation de la surface d’un film ultra mince par la détermination de l’épaisseur et du taux de recouvrement du film. Pour arriver à cela, nous avons effectué une étude bien structurée :

Premièrement, nous avons étudié les méthodes d'analyse de surface existantes basées sur les spectroscopies électroniques. En outre, nous avons pu comprendre les avantages et les limites de ces méthodes et nous avons bien défini la voie à prendre.

Deuxièmement, nous avons fait une description théorique de notre méthode. Cette description est basée sur des modélisations de signaux XPS et MM-EPES venant du substrat et du film déposé. Ces modélisations ont été basées sur une approche simple de l'organisation de la surface qui décrit la matière comme une succession de couches atomiques.

Finalement, nous avons utilisé cette méthode pour étudier le dépôt d'un film d'or sur un substrat de silicium oxydé. Ainsi les modélisations XPS & MM-EPES ont montré que l'or déposé est organisé sous forme d'ilots. De plus, l'épaisseur et le taux de recouvrement ont été déterminés. Ces résultats ont montré un très bon accord avec les résultats obtenus par microscopie MEB et AFM *ex-situ*. Nous avons également montré la fiabilité et la robustesse de notre méthode, ce qui nous a permis de déterminer les paramètres surfaciques lorsque les techniques microscopiques se sont révélées inefficaces notamment dans le cas des faibles quantités déposées.

Chapitre V : Microscopie à électrons élastiques (MM-EPEM)

Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons présenté notre contribution dans le domaine des spectroscopies électroniques, que ce soit sur le plan théorique ou technique. Nous avons présenté le programme MC2 concernant le cheminement des électrons dans la matière dans le chapitre 2 et une nouvelle méthode de calibration d'un analyseur HSA dans le chapitre 3. Ces différents résultats ont permis d'améliorer la résolution des résultats de spectroscopies électroniques et ont permis la détermination de l'organisation surfacique *in-situ* par études quantitatives XPS et EPES (chapitre 4).

Cependant, malgré leur grande fiabilité, les informations données par les spectroscopies électroniques restent globales à l'échantillon analysé et reflètent seulement l'état d'ensemble de sa surface. Ainsi, des travaux ont été développés pour les utiliser dans le domaine de l'imagerie tels que l'imagerie Auger [140–143] et l'imagerie XPS [144–147]. Néanmoins, l'utilisation de ces techniques reste limitée du fait qu'elles procurent des informations essentiellement chimiques mais aussi du fait que le matériel requis est très lourd. C'est pourquoi le Microscope Electronique à Balayage (MEB) reste à ce jour une des techniques d'imagerie les plus utilisées malgré ses limites dans certains types d'analyses.

C'est dans ce cadre que s'inscrivent les travaux présentés dans ce chapitre. Ce projet consiste à mettre en place une nouvelle technique d'imagerie appelée microscopie MM-EPEM (Multi-Mode Elastic Peak Electron Microscopy). En effet, le challenge est de montrer d'abord les potentiels de cette technique d'imagerie MM-EPEM dans le bâti UHV et ensuite de l'adapter à d'autres instruments de microscopie électronique. La réalisation d'un tel projet nécessite un plan d'action à long terme. Ce chapitre 5 sera donc consacré à la présentation des premiers travaux effectués sur le développement de l'imagerie MM-EPEM. Il s'articule en trois parties :

- la première partie sera consacrée à la présentation de la technique MM-EPEM, à la méthode d'obtention des images MM-EPEM et aux procédures de traitement et d'exploitation de ces images.

- Dans la deuxième partie, nous présenterons la mise au point de la technique MM-EPEM dans le bâti UHV, et en particulier, les étapes d'optimisation des paramètres d'acquisition des images MM-EPEM.

- La troisième partie expliquera la mise en œuvre de l'imagerie MM-EPEM pour l'étude de surfaces. Nous utiliserons cette technique pour l'étude de dépôts d'or sur différentes surfaces. Et, pour finir, nous présenterons quelques perspectives.

V-1. Microscopie MM-EPEM

La microscopie MM-EPEM est une nouvelle technique de microscopie électronique dérivée de la spectroscopie MM-EPES [30,38,77]. C'est une méthode qui consiste à balayer la surface par un faisceau électronique mono énergétique et, simultanément, détecter les électrons rétrodiffusés élastiquement afin de construire une cartographie en intensité de ces électrons (Figure V-1). Cette imagerie est réalisée en variant l'énergie primaire des électrons dans la gamme [200 eV, 2000 eV] afin de moduler l'épaisseur atteinte par les électrons (voir chapitre 2) dans le but de sonder la matière en profondeur. Ainsi, cette technique est non-destructive et permet d'analyser les couches superficielles d'un échantillon. Elle requiert un équipement de vide poussé pourvu d'un canon à balayage et d'un détecteur d'électrons pouvant travailler à basse énergie et d'une interface d'acquisition gérée par un ordinateur.

Afin d'expliquer la procédure d'obtention d'une image MM-EPEM, nous allons nous servir d'un modèle simple. Ce modèle représente une structure AB composé de deux zones A et B (figure V-1-a), ces deux zones pouvant être de compositions chimiques ou de morphologies différentes. Dans la suite, nous allons considérer que la zone A réfléchit plus d'électrons élastiques que la zone B, par conséquent, la zone A apparaîtra plus claire que la zone B sur les images élastiques. La figure V-1-b représente la cartographie en intensité de la structure AB.

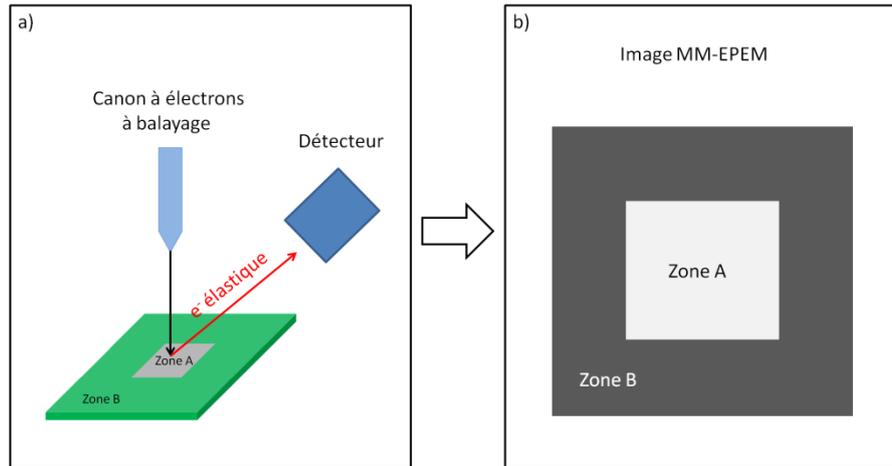


Figure V-1 : a) Schématisation du principe de l'imagerie MM-EPEM sur une surface structurée AB, b) Schématisation d'une image MM-EPEM obtenue sur la structure AB (cas où la zone A émet plus d'électrons élastiques que la zone B).

Ainsi, avec l'exploitation de ces images plusieurs informations sur l'état de la surface analysée peuvent être déterminées. L'exploitation des images MM-EPEM consiste à utiliser les différentes intensités attribuées à chaque zone afin d'en retirer le maximum d'information. Pour extraire ces intensités, il faut représenter l'image MM-EPEM sous forme d'un graphe décrivant les variations du nombre de pixels en fonction de l'intensité. Cette représentation a été réalisée sous MATLAB en 4 étapes (annexe 2) :

- La première étape consiste à parcourir chaque pixel de l'image MM-EPEM en examinant l'intensité qu'elle contient dans le but de déterminer les intensités maximale I_{\max} et minimale I_{\min} et le nombre de valeurs possibles des intensités ($I_{\max} - I_{\min}$).

- La deuxième étape permet de créer un vecteur \vec{V} qui a pour dimension le nombre de valeurs possibles des intensités ($I_{\max} - I_{\min}$). En effet, chaque case V_x de ce vecteur est attribuée à une intensité: par exemple V_1 est attribué à l'intensité I_{\min} et V_2 à l'intensité $I_{\min}+1$... V_x à l'intensité $I_x = I_{\min} + (x-1)$.

- La troisième étape consiste à réexaminer les intensités enregistrés dans chaque pixel et à chaque fois qu'il rencontre une intensité I_x , il incrémente de 1 la case correspondante à V_x . A partir de ceci, nous pouvons représenter sur une courbe le nombre de pixels correspondant à chaque intensité I_x .

- Finalement, un vecteur $\vec{V1}$ de dimension $(I_{\max} - I_{\min})/10$ est créé. Chaque case de ce vecteur prend la somme de dix cases du vecteur \vec{V} : par exemple $V1_1 = \sum_{i=1}^{10} V_i$ et $V1_2 = \sum_{i=11}^{20} V_i$ etc Cette tâche a pour but d'éliminer les cases contenant un zéro du vecteur \vec{V} .

La figure V-2 représente la variation du nombre de pixels en fonction de l'intensité de l'image schématisée sur la figure V-1-b. Sur cette représentation, on remarque deux distributions qui correspondent respectivement aux deux zones d'intensités I_A et I_B . Ces distributions ont une largeur à mi-hauteur ΔI qui représente la répartition en intensité de chaque zone.

Dans la suite de ce chapitre et afin de sélectionner les images MM-EPEM suivant leur qualité, nous allons nous servir de l'incertitude relative sur l'intensité $\Delta I/I_{\max}$. Ainsi, plus cette incertitude relative sera petite plus la résolution de l'image sera grande.

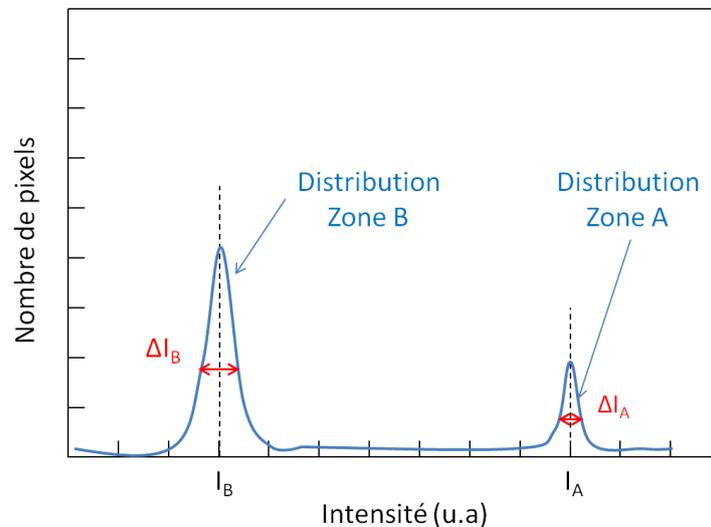


Figure V-2 : Variation du nombre de pixels pour chaque intensité

A partir de l'image MM-EPEM, le coefficient de réflexion élastique de la zone A noté $\eta_e^A_{exp}(\%)$ et celui de la zone B noté $\eta_e^B_{exp}(\%)$ peuvent donc être retrouvés. Nous pouvons ainsi accéder avec précision à l'intensité de chaque zone de la structure étudiée et par conséquent à son coefficient η_e tandis que la spectroscopie MM-EPES ne donne qu'une valeur moyenne de toute la structure. La technique MM-EPEM apporte donc plus d'avantages que le MM-EPES.

De plus, des études plus poussées peuvent être réalisées en associant ces résultats aux calculs théoriques obtenus à partir du programme Monte Carlo MC2. En effet, une étude comparative entre les coefficients de réflexion élastique expérimentaux déterminés à partir des images MM-EPEM et théoriques obtenus par le MC2 peut donner des informations supplémentaires sur la composition chimique et l'organisation de la surface. L'étude de l'organisation de surface consiste à calculer les coefficients théoriques $\eta_e^A_{MC2}(\%)$ et $\eta_e^B_{MC2}(\%)$ avec différentes configurations de la surface afin de trouver la bonne organisation qui donne une cohérence avec les valeurs expérimentales.

Cette étude comparative peut être également réalisée à l'aide des rapports théoriques $R_{MC2} = \eta_e^A_{MC2}(\%)/\eta_e^B_{MC2}(\%)$ donnés par le MC2 et expérimentaux $R_{exp} = \eta_e^A_{exp}(\%)/\eta_e^B_{exp}(\%)$. Or en se basant sur l'équation III.1 du coefficient de réflexion élastique (voir chapitre 3), le rapport expérimental est simplifié et peut s'écrire sous la forme :

$$R_{exp} = \frac{I_A}{I_B} \quad (V.1)$$

I_A et I_B sont respectivement les intensités de la zone A et B. Ainsi, à partir des images MM-EPEM, nous pourrions accéder directement aux intensités des différentes zones et par suite au rapport R_{exp} . De plus, les mesures expérimentales sont simplifiées puisque la mesure du courant primaire du faisceau électronique et le calcul du coefficient η_e ne sont pas nécessaires.

Après la présentation de la méthode MM-EPEM sur les plans technique et théorique, nous allons présenter dans la suite un ensemble de travaux effectués pour mettre en œuvre cette méthode dans notre bâti UHV et optimiser les différents paramètres afin d'obtenir des images de bonne qualité.

V-2. Mise au point de la technique MM-EPEM dans le bâti UHV

Précédemment, nous avons vu que la réalisation des images MM-EPEM requière un canon à électrons à balayage capable de produire un faisceau d'électrons stable dans la gamme [200, 2000 eV] et un détecteur recueillant les électrons rétrodiffusés élastiquement installé dans un système UHV et piloté par un ordinateur. Ces équipements sont présents dans notre bâti comme nous l'avons vu au chapitre 1. Il est à noter que la résolution spatiale du canon à balayage est estimée à 25 μm à 200 eV et 50 μm à 1200 eV comme nous l'avons vu dans le chapitre 3.

Pour mettre en œuvre la microscopie MM-EPEM dans notre bâti, nous avons réalisé deux structures tests.

V-2-1. Préparation de structures tests

Le premier échantillon E1 est un substrat d'argent sur lequel nous avons déposé un plot d'or de 750 μm de diamètre et d'épaisseur équivalente à 2 monocouches atomiques c'est-à-dire 4.4 Å.

Le deuxième échantillon E2 est la même structure que E1 sauf que le substrat d'argent est remplacé par un substrat de silicium.

La préparation des structures a été faite en deux étapes. La première consiste à nettoyer les substrats de silicium et d'argent suivant les procédures décrites dans la partie III-1-1. Ensuite l'or a été évaporé à travers un masque troué posé sur le substrat afin d'avoir des plots circulaires de diamètre 750 μm (figure V-3). L'épaisseur équivalente d'or déposée a été calibrée à l'aide de la méthode XPS&MMEPES présentée dans le chapitre 4.

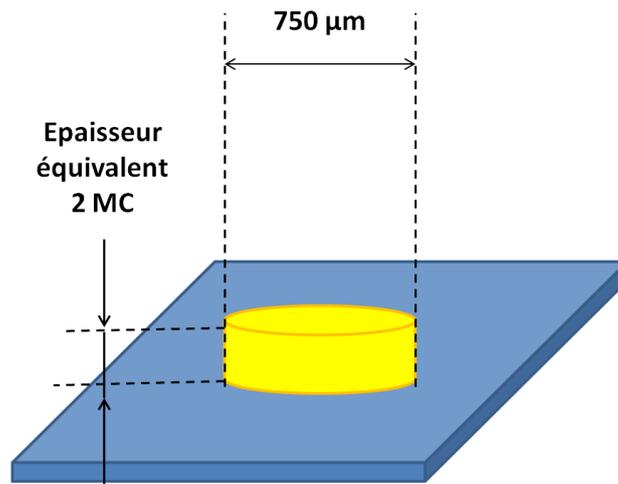


Figure V-3 : Dépôt d'un plot d'or sur un substrat de Si ou d'Ag

V-2-2. Premières images MM-EPEM

Pour obtenir les premières images MM-EPEM, nous avons réalisé les étapes suivantes après l'introduction de la structure dans la chambre d'analyse :

1- Allumer tous les appareils nécessaires pour le fonctionnement du microscope MM-EPEM (partie V-1-1). Pour le canon à balayage, il faut fixer, dans l'ordre, le courant filament à 1.6 A, l'énergie primaire du faisceau puis le courant d'émission pour avoir une valeur entre 40 et 50 μA . Ensuite, il faut régler l'alignement X et Y du faisceau d'électrons pour avoir un courant échantillon maximal et le laisser se stabiliser pendant 30 min avant de commencer l'imagerie.

2- Sélectionner la zone de l'échantillon à analyser tout en respectant deux procédures. La première procédure consiste à vérifier que cette zone se trouve dans l'aire d'analyse du HSA. Pour cela il faut faire une image de l'ensemble de la structure comme celles présentées dans la partie III-3-2-1. Si la zone à analyser ne se trouve pas dans cette aire, il faut déplacer l'échantillon avec le manipulateur x, y et z du porte échantillon. La deuxième procédure consiste à déplacer le faisceau d'électrons pour le mettre dans cette zone. Cela peut se faire

par l'intermédiaire des deux potentiomètres x et y de l'alimentation de balayage ou mécaniquement par l'intermédiaire des trois vis de la bride de maintien du canon à balayage.

3- Lancer l'acquisition de l'image MM-EPEM par l'intermédiaire du programme ISEM. Pour cela, il faut introduire les paramètres de mesure qui vont influencer directement la qualité de l'image réalisée. Ces paramètres sont :

a. le mode de grossissement du HSA : nous avons vu dans la partie III-2-3 que l'HSA possède 3 modes de grossissement : mode de grossissement faible (LMM), mode de grossissement moyen (MMM) et le mode de fort grossissement (HMM).

b. la résolution (R): c'est le nombre de points de mesure pour réaliser l'image MM-EPEM (i.e. le nombre de pixels). Le programme ISEM permet de réaliser des images avec une résolution de 256×256 ou 512×512 et 1024×1024 .

c. le temps d'acquisition (t): c'est le temps attribué à l'acquisition du signal pour chaque pixel de l'image MM-EPEM.

La figure V-4 sont les deux images MM-EPEM réalisées sur les structures E1 (Au/Ag) et E2 (Au/Si) avec un faisceau d'électrons primaire de 200 eV.

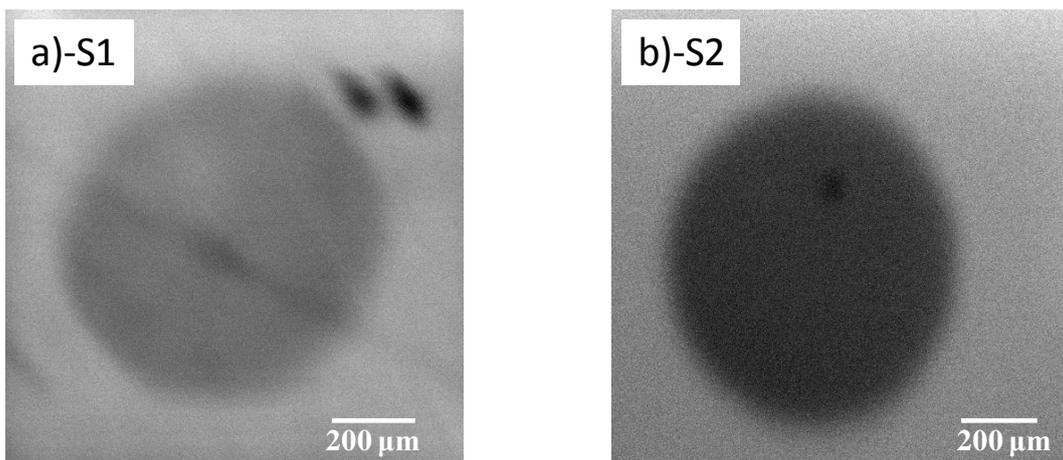


Figure V-4 : Images MM-EPEM réalisées à 200 eV sur : a) la structure 1 (E1) Au/Ag, b) structure 2 (E2) Au/Si.

Ces images montrent la présence de deux zones avec un contraste différent. La zone circulaire relativement sombre représente la zone recouverte par l'or et la zone autour plus claire représente le substrat Ag ou Si. Cela montre, qu'à 200 eV, le pourcentage d'électrons élastiques réfléchis par l'or est inférieur à celui des électrons réfléchis par le silicium ou l'argent entraînant ainsi une différence de contraste sur l'image élastique. Ce résultat est en accord avec les calculs théoriques montrés dans le chapitre 2.

Cependant ces images semblent être de mauvaise qualité. Afin de les améliorer, nous avons optimisé les paramètres d'acquisition du programme ISEM.

V-2-3. Optimisation des paramètres d'acquisition de l'imagerie MM-EPEM.

V-2-3-1. Mode de grossissement du HSA

Afin de choisir le bon mode de fonctionnement, nous avons réalisé des images sur la structure E1 avec les trois modes de grossissement en conservant les autres paramètres fixes ($t = 0.012s$ et $R = 512 \times 512$). La figure V-5 représente les trois images obtenues.

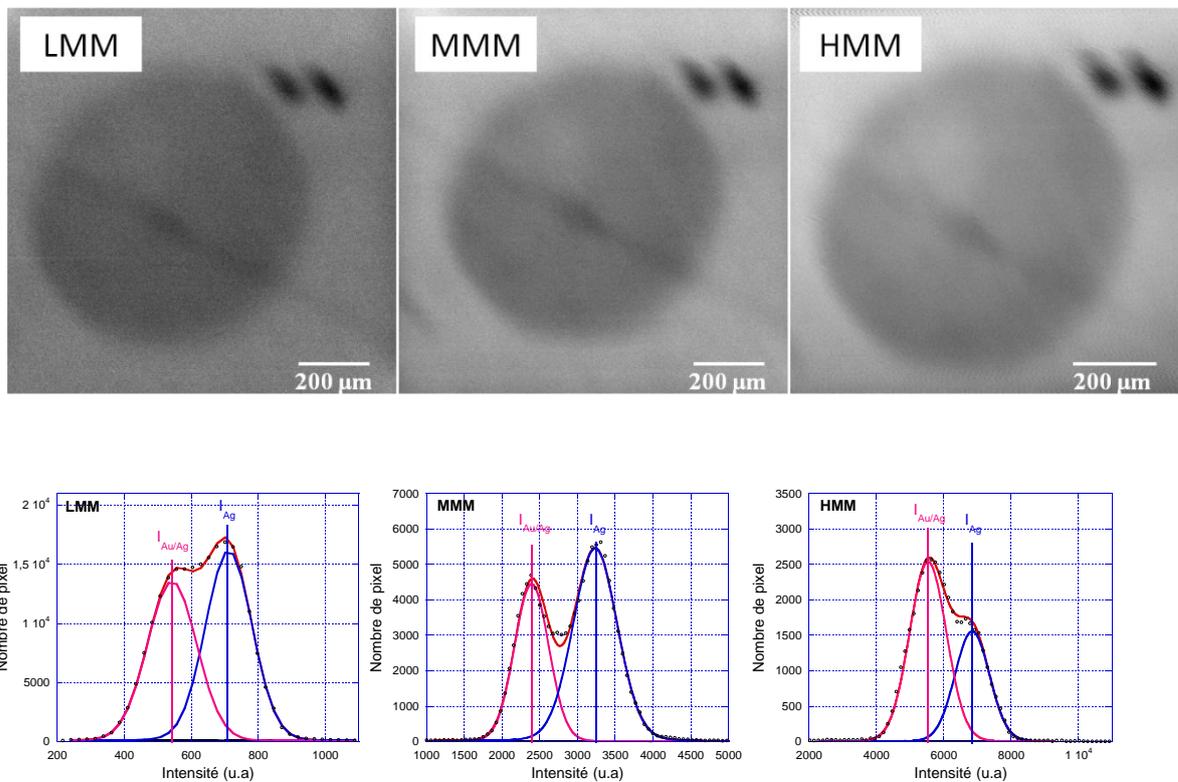


Figure V-5 : Images MM-EPEM réalisées à 200 eV en mode LMM, MMM et HMM sur la structure E1 ainsi que leurs traitements.

Nous pouvons observer que le contraste de l'image en mode MMM et HMM est meilleur qu'en mode LMM. Pour affiner cette première observation, nous avons traitées ces images sous MATLAB par la méthode présentée dans la partie V-1-2-2. Les courbes obtenues montrent la présence de deux distributions attribuées aux zones Ag et Au/Ag (figure V-5). Nous avons ajusté ces courbes à l'aide de deux gaussiennes. Nous pouvons remarquer qu'avec les modes LMM et HMM, les deux distributions se chevauchent. A l'inverse pour le mode MMM, les deux distributions sont bien distinctes l'une de l'autre, ce qui nous permet d'avoir une meilleure résolution. Ceci est supporté par les valeurs des incertitudes relatives $\Delta I/I$ de la zone Ag qui montrent une valeur de 0.19 pour le MMM inférieure à celles obtenues en LMM et HMM qui sont respectivement 0.26 et 0.24. Nous avons donc adopté le mode MMM dans le reste de nos expériences.

V-2-3-2. Résolution

Le programme ISEM donne la possibilité de faire l'acquisition des images avec des résolutions différentes : 256×256 , 512×512 et 1024×1024 . La résolution 1024×1024 n'a pas été utilisée dans ce travail car nous avons observé que le temps d'acquisition était très long (8 heures pour $t=0.012$ s), ce qui entraîne une incertitude sur la stabilité du canon à balayage. Nous avons alors effectué deux images de la structure E1 avec les résolutions 256×256 et 512×512 en mode MMM avec un temps d'acquisition par pixel de $t = 0.012$ s. La figure V-6 qui représente les deux images obtenues montre que la résolution 512×512 reflète une qualité bien meilleure. En effet, sur cette dernière, nous constatons la présence de deux zones avec des niveaux de gris quasiment homogène, tandis qu'avec la résolution 256×256 , nous remarquons une inhomogénéité au sein de chaque zone qui se manifeste par la présence de taches plus au moins sombre. Cette observation est confirmée par le fittage des courbes du nombre de pixels en fonction de l'intensité associées à chaque image (figure V-6). En effet, nous remarquons un chevauchement important des deux distributions sur l'image en 256×256 ainsi qu'une incertitude relative $\Delta I/I$ supérieure à celle des distributions de l'image 512×512 . Pour la distribution attribuée à la zone Ag, cette valeur varie de 0.19 à 0.25, respectivement, pour les résolutions 512×512 et 256×256 . Cette variation est attribuée aux fluctuations apportées par les taches sur l'image réalisée à 256×256 . A partir de ces différentes observations, nous avons adopté la résolution 512×512 pour nos images MM-EPEM.

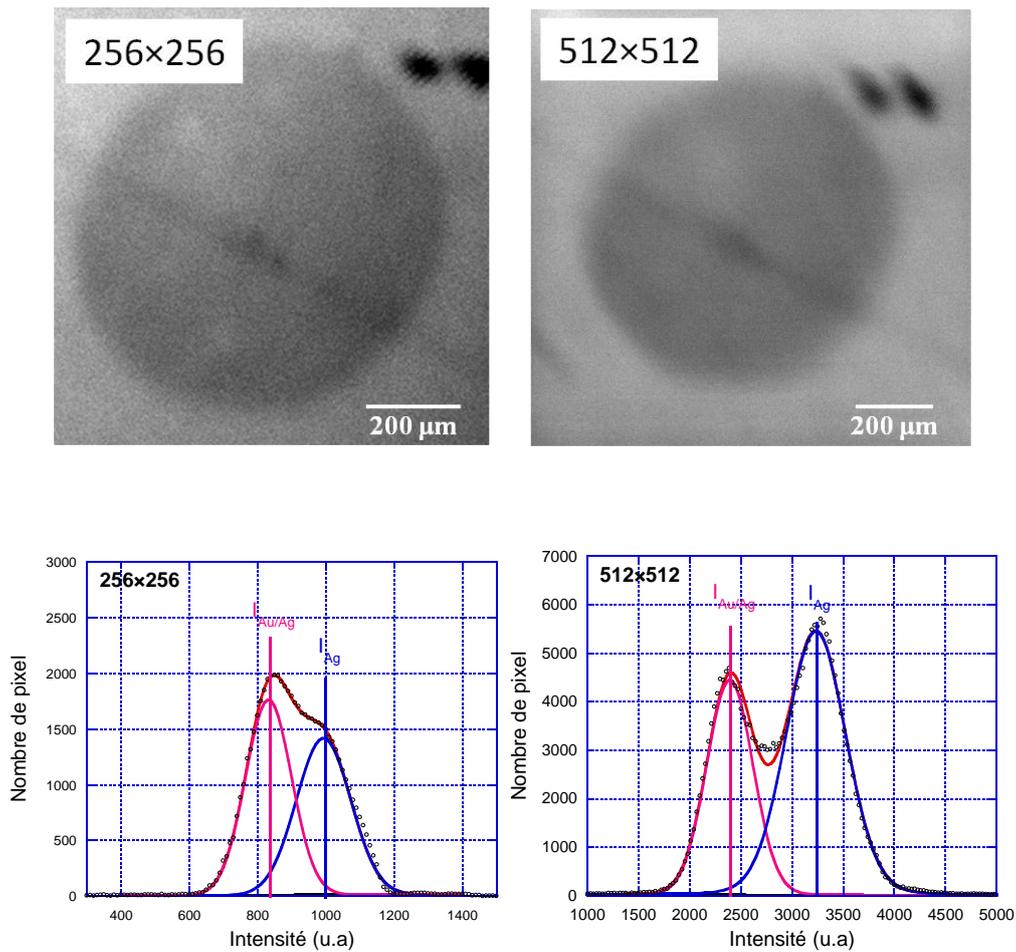


Figure V-6 : Images MM-EPEM réalisées à 200 eV avec les résolutions 256×256 et 512×512 en mode MMM sur la structure E1 ainsi que leurs traitements

V-2-3-3. Temps d'acquisition

Le temps d'acquisition est un paramètre très important pour l'imagerie en générale. En effet, il faut choisir le meilleur compromis entre le temps d'acquisition et la résolution de l'image que l'on veut obtenir. Pour choisir le bon temps d'acquisition pour nos structures E1 et E2, nous avons réalisé plusieurs images en faisant varier ce paramètre. La figure V-7 présente 3 images réalisées avec trois temps d'acquisitions différents (0.006 s, 0,012 s et 0.024 s) ainsi que les courbes de variation du nombre de pixels en fonction de l'intensité pour chacune de ces images.

Les images MM-EPEM montrent qu'un temps d'acquisition de 0.006 s donne une qualité inférieure comparé aux temps 0.012 s et 0.024 s qui semblent visuellement identiques. Ceci est bien conforté par les résultats obtenus après traitement d'image où un chevauchement des deux distributions de la zone Ag et Au/Ag est observé à $t = 0.006$ s. Pour bien voir la différence entre les images réalisées à 0.012 s et 0.024 s, nous avons calculé à partir des distributions Ag et Au/Ag les incertitudes relatives $\Delta I/I$. Ces valeurs sont égales à 0.19 et 0.16, respectivement, pour $t = 0.012$ s et $t = 0.024$ s, confirmant ainsi qu'avec l'augmentation du temps d'acquisition la résolution devient meilleure.

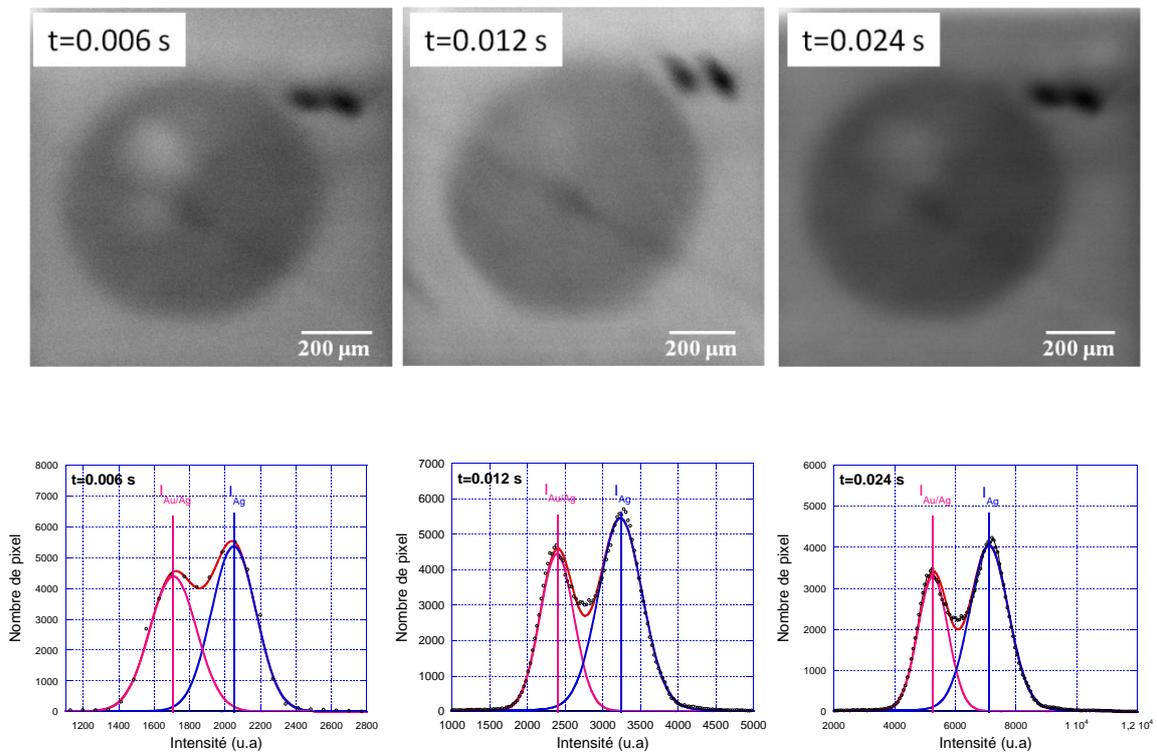


Figure V-7 : Images MM-EPEM réalisées à 200 eV en MMM sur la structure E1 avec $t = 0.006$ s, $t = 0.012$ s et $t = 0.024$ s ainsi que leurs traitements

Cependant, le temps total pour réaliser une image avec un temps d'acquisition $t = 0.012$ s est de une heure tandis qu'avec $t = 0.024$ s, il faut 2 fois plus de temps. Le gain en résolution est donc plus faible que le gain en temps. Nous avons ainsi choisi de travailler avec $t = 0.012$ s puisque ce temps est suffisant pour garantir une bonne précision avec une durée totale d'acquisition acceptable.

Les paramètres d'acquisition optimisés sont donc : $t = 0.012$ s, $R = 512 \times 512$ et le mode de grossissement MMM.

Dans la suite, nous allons mettre en pratique la technique MM-EPEM pour étudier en détails les structures E1 et E2 afin de montrer le potentiel de cette technique.

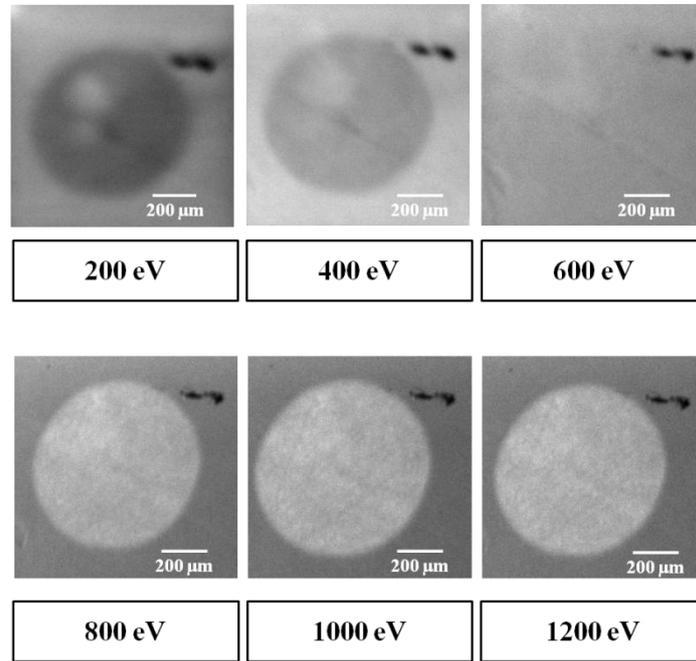
V-3. Mise en œuvre de l'imagerie MM-EPEM pour l'étude des surfaces : exemple du dépôt d'or

Nous allons maintenant réaliser des images MM-EPEM en modifiant l'énergie primaire des électrons dans le but d'effectuer une cartographie chimique de la surface et de déterminer son organisation.

V-3-1. Etude qualitative : cartographie chimique

La figure V-8 présente les images MM-EPEM obtenues avec des énergies différentes sur les structures E1 et E2. En variant l'énergie cinétique du faisceau primaire des électrons, le contraste entre les deux zones change. Pour les faibles énergies (200 et 400 eV), le plot d'or renvoie moins d'électrons que le substrat de silicium ou d'argent. A 500 eV pour l'argent (fig. V.8 b) et 600 eV (fig. V.8 a) pour le silicium, le contraste entre les deux zones disparaît, ce qui montre que les coefficients élastiques sont identiques pour toute la surface de l'échantillon. A plus haute énergie le contraste s'inverse et la luminosité du plot d'or est plus intense que celle du substrat. Une valeur maximale est atteinte pour une énergie de 1000 eV, ensuite une faible diminution est visible pour 1200 eV.

a)



b)

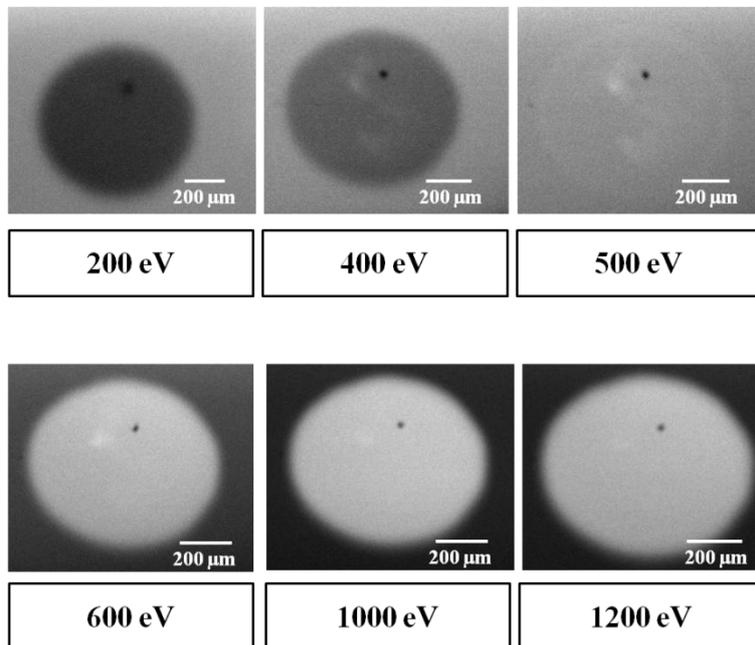


Figure V-8 : Images MM-EPEM réalisées à différentes énergies cinétiques pour a) la structure E1 et b) la structure E2.

Dans le but de voir la cohérence entre ces images et nos études théoriques réalisées avec le MC2, nous avons superposés, sur la figure V-9-a, le coefficient élastique pour deux monocouches atomiques complètes d'or sur un substrat d'argent $\eta_{e,2MC Au/Ag}$ et le coefficient pour un substrat d'argent η_e^{Ag} et sur la figure V-9-b, le coefficient élastique pour deux monocouches atomiques complètes d'or sur un substrat de silicium $\eta_{e,2MC Au/Si}$ et le coefficient du substrat pour le silicium η_e^{Si} .

A faibles énergies, le nombre d'électrons rétrodiffusés par le silicium et par l'argent est plus important que celui par l'or. Puis nous observons un croisement entre les deux courbes, à 610 eV dans le cas de la structure E1 (figure V-9-a) et à 495 eV dans le cas de la structure E2 (figure V-9-b). A hautes énergies, le nombre d'électrons revenant de l'or est de plus en plus important pour arriver à un seuil à 1000 eV, avant une légère diminution. Ceci montre un très bon accord entre nos résultats théoriques et expérimentaux.

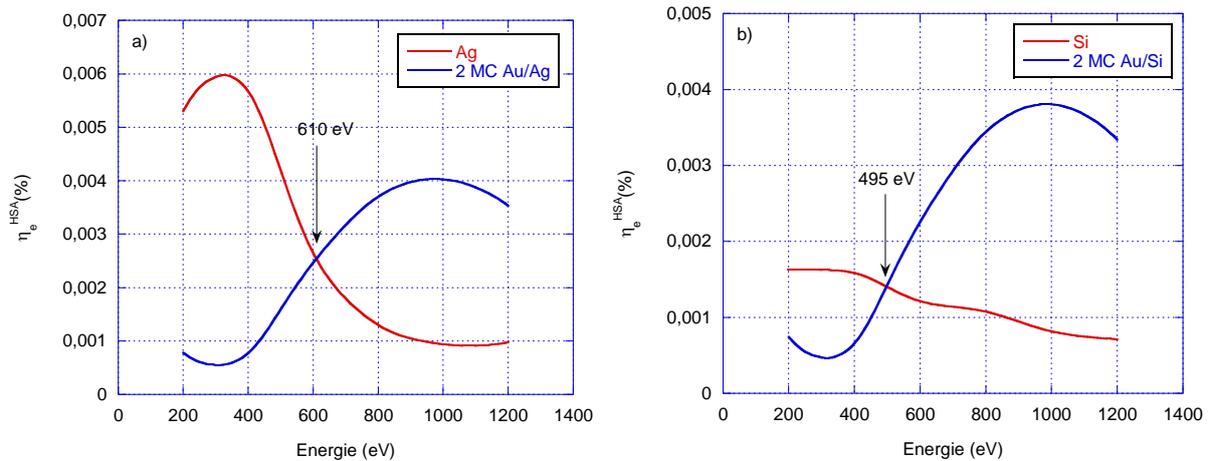


Figure V-9 : Coefficient de réflexion élastique théorique (MC2) a) pour 2 monocouches d'or sur argent et l'argent pur et b) pour 2 monocouches d'or sur silicium et le silicium pur.

Ainsi, en corrélant les résultats MM-EPEM et les calculs du MC2 et en connaissant les entités chimiques présentes, nous pouvons faire une cartographie chimique de la surface analysée. De plus, en se basant sur les images MM-EPEM, des études quantitatives peuvent également être réalisées afin de déterminer l'organisation de la surface.

II-3-2. Etude quantitative : organisation de la surface

La détermination de l'organisation de la surface à partir des images MM-EPEM requière une méthodologie plus poussée que celle utilisée pour la construction d'une cartographie chimique. Cette étude commence par le traitement des images réalisées à différentes énergies cinétiques pour les représenter sous forme de distributions afin d'extraire l'intensité de chaque zone de la surface.

La figure V-10 représente les courbes du nombre de pixels en fonction de l'intensité pour la structure E2 (Au/Si) à 200 eV, 500 eV, 800 eV et 1200 eV. Nous pouvons remarquer que les distributions sont bien distinctes les unes des autres pour les différentes énergies, ce qui reflète la bonne qualité des images obtenues. Pour une énergie voisine de 500 eV, une seule distribution apparait correspondant à l'énergie cinétique pour laquelle les coefficients η de l'or et du silicium sont égaux.

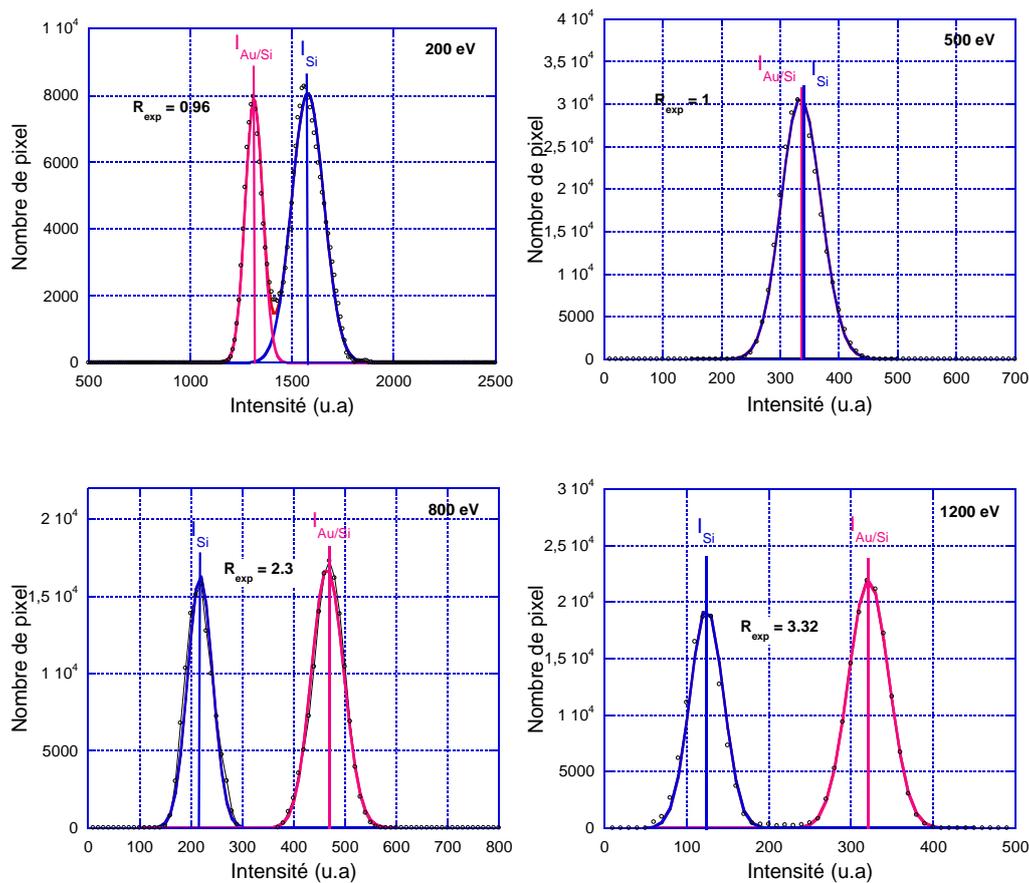


Figure V-10 : Nombre de pixels en fonction de l'intensité pour la structure 2 (Au/Si) à 200 eV, 500 eV, 800 eV et 1200 eV

A partir de ces courbes, les intensités I_{Si} et $I_{Au/Si}$ ont été déterminées. Puis, comme indiqué dans la partie V-1-2-2, le rapport expérimental de ces intensités $R_{exp} = I_{Au/Si}/I_{Si}$ est calculé. Dans un deuxième temps, le rapport théorique donné par le MC2 $R_{MC2} = \eta_e^{Au/Si}/\eta_e^{Si}$ doit être comparé avec les résultats expérimentaux.

La figure V-11 représente les variations de ces deux rapports en fonction de l'énergie cinétique des électrons. Les rapports théoriques R_{MC2} correspondant à 2 monocouches d'or sur silicium ne reflètent pas les variations du rapport expérimental. Ceci nous amène à l'hypothèse que l'or ne se dépose pas sous forme de couches complètes mais sous forme d'ilots comme dans le cas de la structure Au/SiO₂/Si (chapitre 4). Nous avons alors réalisé des calculs pour d'autres combinaisons entre l'épaisseur de la couche d'or et le taux de recouvrement de la surface (TR), tout en maintenant l'épaisseur équivalente d'or déposée à 2MC. Après comparaisons expérience/théorie, une épaisseur de 4 monocouches (4MC) d'or avec un taux de recouvrement de 50% montre un bon accord (figure V-12).

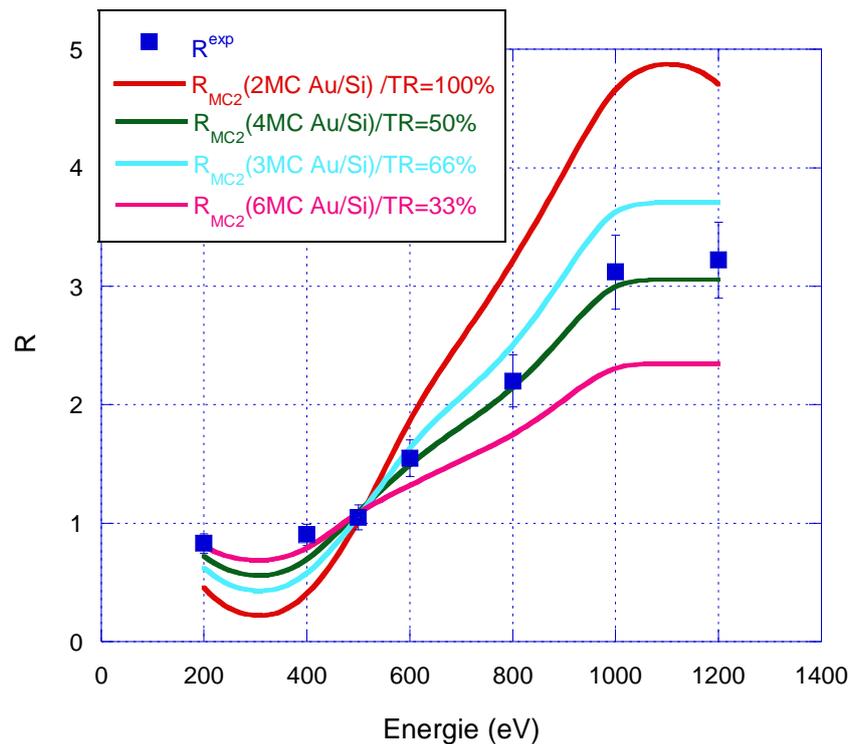


Figure V-11 : Variation du rapport expérimental R_{exp} et théorique R_{MC2} calculé avec différentes combinaisons entre l'épaisseur de la couche d'or et le taux de recouvrement (TR) de la surface pour la structure E2 (Au/Si)

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des images MEB sur le plot d'or de notre échantillon. L'image présentée sur la figure V-12 confirme que l'or se dépose sous forme d'ilots sur la surface de silicium. Après traitement de cette image par la méthode de segmentation (annexe II), le taux de recouvrement (TR) est estimé à $50 \pm 10\%$ ce qui concorde avec nos résultats en MM-EPEM.

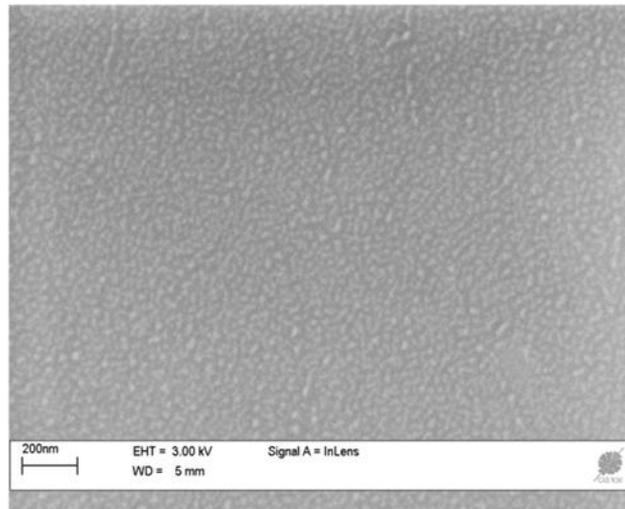


Figure V-12 : Image MEB du dépôt d'or sur silicium : l'or est organisé sous forme d'ilots

De la même manière, nous avons appliqué ces procédures pour la structure 1 (Au/Ag) (figure V-13). Les valeurs de R_{exp} montrent également que l'or s'organise sous forme d'ilots sur la surface d'argent. Après réalisation de plusieurs combinaisons entre l'épaisseur de la couche d'or déposée et le taux de recouvrement (TR), une épaisseur de 10 monocouches d'or avec un taux de recouvrement de 20 % a été trouvée (figure V-13). Ces résultats ont également été validés par MEB (figure V-14) montrant un taux de recouvrement de $22 \pm 10\%$.

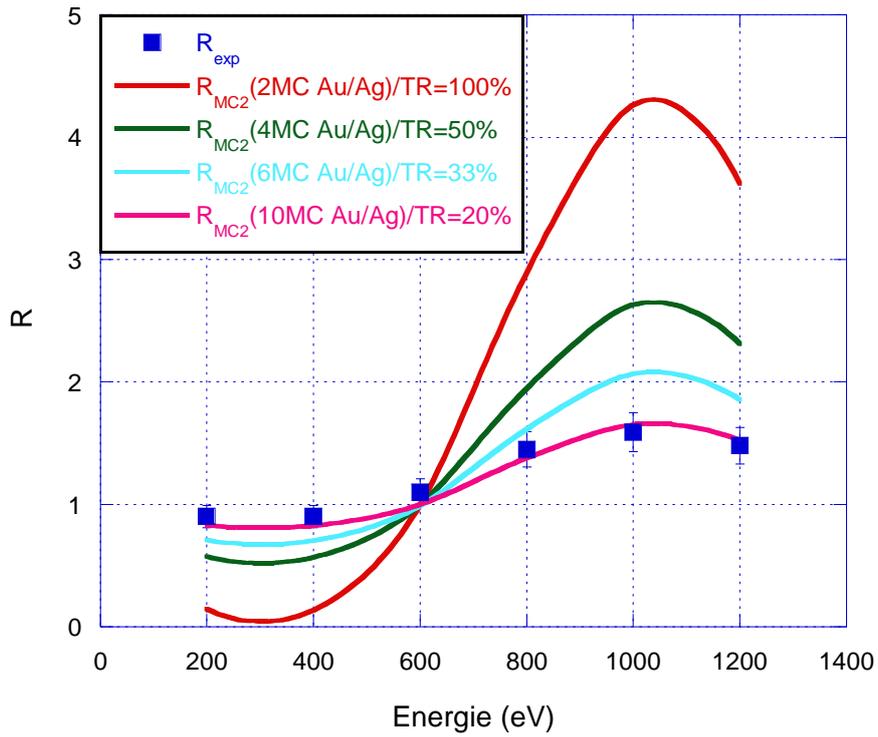


Figure V-13 : Variation du rapport expérimental R_{exp} et du rapport théorique R_{MC2} calculé avec différentes combinaisons entre l'épaisseur de la couche d'or et le taux de recouvrement (TR) de la surface pour la structure E1 (Au/Ag)

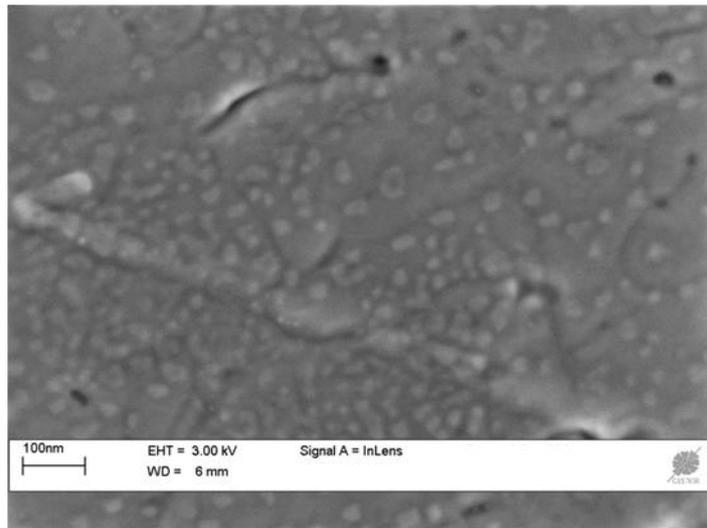


Figure V-14 : Image MEB du dépôt d'or sur argent : l'or est organisé sous forme d'ilots.

En conclusion, nous avons montré la possibilité de réaliser des études qualitatives et quantitatives grâce à l'imagerie MM-EPEM en combinant les résultats expérimentaux avec les résultats théoriques obtenus à l'aide du programme MC2. Avec cette technique, nous pouvons réaliser une cartographie chimique de la surface et accéder à des informations locales, c'est-à-dire l'intensité et le coefficient élastique relatifs à chaque zone de la surface, ce qui n'est pas possible avec les techniques spectroscopiques classiques. Aussi, il est important de rappeler ici que la résolution des images MM-EPEM réalisées sous UHV est limitée par la résolution du canon à balayage. En effet, cette technique peut être beaucoup plus fine dans le cas où la résolution du canon utilisé serait nanométrique (FEG). Dans ce cas, nous pourrions analyser directement les îlots d'or et par conséquent déterminer directement le taux de recouvrement. Avec cette information et le MC2 nous pourrions alors déterminer l'épaisseur sans avoir besoin d'autres paramètres donnés par d'autres méthodes tels que l'épaisseur équivalente de la couche déposée et, par conséquent, nous pourrions espérer obtenir une image en trois dimensions de la surface analysée.

Cette nouvelle technique d'imagerie électronique présente donc certains avantages par rapport aux autres méthodes existantes. En effet, dans la microscopie Auger, l'énergie des électrons émis est dépendante du matériau analysé [7]. Ainsi la profondeur d'échappement de ces derniers ne peut pas être maîtrisée. De plus, l'exploitation des signaux Auger dans le cadre des études quantitatives est très compliquée car les électrons émis peuvent provoquer à leur tour d'autres ionisations.

Pour un MEB, particulièrement en mode rétrodiffusé, les électrons utilisés sont le plus souvent très énergétiques : dans la gamme [10 keV, 30 keV]. Dans ce cas, les électrons diffusent amplement dans l'échantillon et la surface de rétrodiffusion est beaucoup plus large que le point d'impact du faisceau primaire [148]. La résolution latérale sera alors assez faible, de l'ordre du dixième de micromètre.

V-4. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les différentes étapes du développement d'une nouvelle technique d'imagerie: la microscopie MM-EPEM. Dans une première étape nous avons présenté la méthode d'obtention des images MM-EPEM. Puis nous avons montré les différents traitements d'images et les étapes à suivre afin d'exploiter ces images. Dans un deuxième temps, nous avons mis au point cette technique MM-EPEM dans notre bâti UHV et

nous avons présenté les étapes d'optimisation des différents paramètres d'acquisition des images. Enfin, nous avons mis en œuvre cette technique afin d'étudier l'état de la surface de structures tests en déterminant leurs cartographies chimiques et leur organisation surfacique.

Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail, nous avons développé de nouvelles méthodes de caractérisation *in-situ* basées sur les spectroscopies électroniques XPS et EPES afin de réaliser des études quantitatives précises et poussées. En effet, des calculs théoriques de signaux XPS et EPES, notamment grâce au programme de simulation Monte-Carlo MC2, comparés aux mesures expérimentales ont permis l'étude de surfaces nanostructurées.

La première partie de ce mémoire a porté sur la description du programme MC2 simulant le parcours des électrons élastiques de faible énergie (200-1500 eV) dans la matière. Les résultats théoriques obtenus montrent la grande sensibilité de la technique EPES vis-à-vis de différents paramètres tels que l'énergie des électrons incidents, l'angle d'incidence, la nature de la matière étudiée, l'orientation cristallographique, etc, mais aussi la grande résolution latérale de cette technique. La possibilité de changer un grand nombre de paramètres induit des temps de calcul assez long (1 jour à plusieurs semaines). Ainsi, afin de les réduire fortement, le programme a été optimisé et adapté sur le centre de calculs de l'université Blaise Pascal (CRRRI). En se basant sur ces travaux, la prochaine étape de développement sera de mettre en place un logiciel permettant le calcul des coefficients de réflexion élastique η_e pour différents matériaux, configurations expérimentales ou organisations surfaciques. Ce logiciel aurait une interface conviviale permettant à n'importe quel utilisateur d'obtenir facilement les valeurs des η_e et aurait la possibilité d'établir une connexion avec un centre de calculs par l'identification de l'utilisateur via son adresse IP pour permettre l'envoi de tâches de calculs.

La deuxième partie de ce travail a été consacré à l'analyse quantitative des résultats obtenus en spectroscopies électroniques XPS et EPES.

Dans un premier temps, nous avons défini et déterminé la fonction de correction de l'analyseur hémisphérique (HSA) utilisé dans le bâti UHV. Cette fonction est un paramètre important lors des calculs des intensités électroniques qui sont à la base des interprétations quantitatives. Pour cela, nous avons mis au point une nouvelle méthode basée sur des images élastiques obtenues à l'aide d'un canon à électrons à balayage. Cette fonction de correction est une combinaison entre l'aire d'analyse et la transmission de l'analyseur. Nous avons mis en évidence pour la première fois que l'aire d'analyse et la transmission sont dépendantes toutes les deux de l'énergie cinétique des électrons primaires, l'aire d'analyse étant toujours considérée comme constante par la communauté des spectroscopistes. Puis, nous avons

expliqué les deux manières d'utiliser la fonction de correction répondant à tous les cas expérimentaux possibles. Ensuite, nous avons montré l'efficacité de cette fonction par rapport aux fonctions tirées de la littérature, notamment dans le cas où l'objet analysé ou la source d'excitation est de faible dimension (plus petite que l'aire d'analyse). La connaissance de cette fonction amène, d'une part, la réalisation des mesures EPES sans échantillon de référence ce qui fait gagner du temps d'expérience, et d'autre part, donne lieu à des interprétations quantitatives très fines utiles lors d'analyse de surfaces nanostructurées.

Dans un deuxième temps, en se servant de cette nouvelle fonction de correction, nous avons imaginé une méthode de caractérisation *in situ* basée sur la combinaison des spectroscopies électroniques XPS et MM-EPES. Cette méthode a permis la détermination du mode de croissance et l'étude de la nano-organisation d'un film ultra mince. Elle est basée sur la modélisation théorique des signaux XPS et MM-EPES venant du substrat et du film déposé et nous a permis d'étudier le dépôt d'un film d'or sur un substrat de silicium oxydé. Les résultats ont montré un très bon accord avec les résultats obtenus *ex-situ* par microscopie MEB et AFM. De plus, cette méthode montre une grande précision dans le cas de très faibles quantités de matière déposée alors que les techniques microscopiques classiques se sont révélées inefficaces. Cette méthode peut servir ainsi comme outil potentiel dans le contrôle *in-situ* de croissances cristallines. A titre d'exemple, elle peut être utilisée pour le suivi des dépôts de nano-ilots métalliques servant de catalyseurs dans les processus de croissance cristalline sélective.

Finalement, nous avons développé une nouvelle technique microscopique appelée MM-EPEM qui consiste à scanner la surface par un faisceau d'électrons et collecter les électrons rétrodiffusés élastiquement afin de construire une image en intensité. Dans un premier temps, nous avons décrit les étapes d'obtention de ces images ainsi que les procédures d'exploitation de ces dernières afin d'accéder aux informations de la surface telles que la cartographie chimique et la nano-organisation de la surface. Dans une deuxième étape, nous avons intégré cette technique dans notre bâti UHV et optimisé ces paramètres. Ensuite, nous avons utilisé cette technique pour étudier l'état de surface de dépôts d'or sur différents substrats.

Dans la suite de ces travaux, deux perspectives potentielles à la technique MM-EPEM sont à envisager. La première consiste à l'utiliser pour des études de profils chimiques en profondeur afin de détecter des structures enterrées par exemple. Ici, le pourcentage des électrons rétrodiffusés élastiquement va être influencé par la présence de ces structures

enfouies et, en modifiant l'énergie primaire des électrons, l'analyse des images permettra leur localisation sans avoir recours à une analyse destructive. De plus, avec l'utilisation des résultats théoriques du programme MC2, les intensités élastiques acquis sur les images seront modélisés pour déterminer les épaisseurs et la profondeur de ces structures. L'aspect 3D au travers de la collecte et de l'interprétation du coefficient de réflexion élastique est un apport considérable au-delà des informations 2D déjà disponibles.

La deuxième perspective consiste à intégrer le MM-EPEM dans les microscopes Auger tels que le Nano-sonde Auger de JEOL, le NanoSAM Lab d'OMICRON ou le PHI 710 de PHYSICAL ELECTRONICS pour pouvoir accéder à de plus amples informations sur l'échantillon analysé. En fait, tous ces microscopes sont équipés d'un analyseur d'électrons HSA et d'un canon à électrons FEG ce qui pourra donner lieu à la réalisation d'images par microscopie MM-EPEM avec une résolution latérale nanométrique.

Références

- [1] G. Monier, Nanostructuration de Surface de GaAs: Oxydation et Nitruration, Thèse de Docteur de l'Université Blaise Pascal; Clermont-Ferrand II; N° d'ordre D. U. 2142, 2010.
- [2] OMICRON Nanotechnology, EA 125 Energy Analyser User's Guide, Version 2.3, 2005.
- [3] K. Siegbahn, *Sci. (Washington, DC);(United States)* 36 (1982) 113.
- [4] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, Ed. Par J. Chastain. Publ. Par Perkin Elmer Corp. (1992).
- [5] C.S. Fadley, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 601 (2009) 8.
- [6] M. Mladjenović, H. Slätis, *J. Phys. le Radium* 16 (1955) 638.
- [7] P. Auger, *J. Phys. le Radium* 6 (1925) 205.
- [8] M.F. Chung, L.H. Jenkins, *Surf. Sci.* 22 (1970) 479.
- [9] M.P. Seah, *Surf. Sci.* 32 (1972) 703.
- [10] G. Gergely, *Prog. Surf. Sci.* 71 (2002) 31.
- [11] G. Gergely, *Scanning* 8 (1986) 203.
- [12] E. Bauer, *J. Vac. Sci. Technol.* 7 (1970) 3.
- [13] S. Zuber, V. Nehasil, J. Pavluch, C. Robert, B. Gruzza, V. Matolín, *Appl. Surf. Sci.* 142 (1999) 465.
- [14] J.L. Ong, L.C. Lucas, *Biomaterials* 19 (1998) 455.
- [15] A. Jablonski, P. Jiricek, *Surf. Sci.* 412-413 (1998) 42.
- [16] B. Lesiak, A. Jablonski, A. Kosinski, L. Kövér, J. Tóth, D. Varga, I. Cserny, B. Aszalos-Kiss, G. Gergely, M. Hasik, A. Drelinkiewicz, E. Wenda, *Surf. Sci.* 507-510 (2002) 900.
- [17] M. Krawczyk, A. Jablonski, S. Tougaard, J. Toth, D. Varga, G. Gergely, *Surf. Sci.* 402-404 (1998) 491.
- [18] C. Robert, B. Gruzza, L. Bideux, P. Bondot, *Math. Comput. Simul.* 47 (1998) 419.
- [19] G. Gergely, A. Sulyok, M. Menyhard, J. Toth, D. Varga, A. Jablonski, M. Krawczyk, B. Gruzza, L. Bideux, C. Robert, *Appl. Surf. Sci.* 144-145 (1999) 173.
- [20] Y. Lykhach, V. Nehasil, *Appl. Surf. Sci.* 189 (2002) 138.

- [21] B. Gruzza, C. Robert, L. Bideux, in: *Appl. Surf. Sci.*, 2003, pp. 667–673.
- [22] L. Bideux, C. Robert, S. Merle, B. Gruzza, E. Goumet, E. Gil-Lafon, *Surf. Interface Anal.* 26 (1998) 903.
- [23] S. Chelda, C. Robert-Goumet, B. Gruzza, L. Bideux, G. Monier, *Surf. Sci.* 602 (2008) 2114.
- [24] A. Jablonski, K. Olejnik, J. Zemek, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 152 (2006) 100.
- [25] G. Gergely, *Prog. Surf. Sci.* 71 (2002) 31.
- [26] B. Gruzza, B. Achard, C. Pariset, *Surf. Sci.* 162 (1985) 202.
- [27] G. Gergely, *Surf. Interface Anal.* 3 (1981) 201.
- [28] B. Gruzza, C. Pariset, *Phys. Scr.* 39 (1989) 508.
- [29] D. McMullan, *Scanning* 17 (1995) 175.
- [30] B. Gruzza, S. Chelda, C. Robert-Goumet, L. Bideux, G. Monier, *Surf. Sci.* 604 (2010) 217.
- [31] Z.-J. Ding, R. Shimizu, *Surf. Sci.* 197 (1988) 539.
- [32] A. Jablonski, *Surf. Sci.* 151 (1985) 166.
- [33] A. Jablonski, J. Gryko, J. Kraaer, S. Tougaard, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 61.
- [34] A. Jablonski, C.J. Powell, *Surf. Sci.* 551 (2004) 106.
- [35] R. Shimizu, D. Ze-Jun, *Reports Prog. Phys.* 55 (1992) 487.
- [36] S. Chelda, C. Robert-Goumet, B. Gruzza, L. Bideux, G. Monier, *Surf. Sci.* 602 (2008) 2114.
- [37] B. Gruzza, S. Chelda, C. Robert-Goumet, L. Bideux, G. Monier, *Surf. Sci.* 604 (2010) 217.
- [38] C. Robert-Goumet, M.A. Mahjoub, G. Monier, L. Bideux, S. Chelda, R. Dupuis, M. Petit, P. Hoggan, B. Gruzza, *Surf. Sci.* 618 (2013) 72.
- [39] N. Metropolis, S. Ulam, *J. Am. Stat. Assoc.* 44 (2012) 1949.
- [40] R.H. Ritchie, *Phys. Lett. A* 38 (1972) 189.
- [41] R.H. Ritchie, *Surf. Sci.* 34 (1973) 1.
- [42] W.S.M. Werner, *Surf. Interface Anal.* 31 (2001) 141.

- [43] Y.F. Chen, Surf. Sci. 519 (2002) 115.
- [44] R.Oswald, Thèse Doctorat, Université de Eberhard-karls, Tuebingen, 1992.
- [45] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Surf. Interface Anal. 35 (2003) 268.
- [46] J.H. Scofield, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena 8 (1976) 129.
- [47] L. Goldstein, J. Phys. 7 (1936) 255.
- [48] N.F. Mott, Ann. l'I. H. P. 2 (1933) 221.
- [49] H. Faxen, J. Holtsmark, Zeitschrift Fur Phys. 45 (1927) 307.
- [50] W.E. Milne, Numerical Solution of Differential Equations, 1953.
- [51] P. L'Ecuyer, Percept. Mot. Skills 112 (2011) 91.
- [52] B. Gruzza, C. Robert, L. Bideux, B. Peuchot, A. Jablonski, J. Surf. Anal 5 (1999) 90.
- [53] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Surf. Interface Anal. 11 (1988) 577.
- [54] M.P. Seah, W.A. Dench, Surf. Interface Anal. 1 (1979) 2.
- [55] B. Lesiak, A. Jablonski, Z. Prussak, P. Mrozek, Surf. Sci. 223 (1989) 213.
- [56] G. Gergely, A. Konkol, M. Menyhard, B. Lesiak, A. Jablonski, D. Varga, J. Toth, Vacuum 48 (1997) 621.
- [57] M. Krawczyk, L. Zommer, A. Jablonski, C. Robert, J. Pavluch, L. Bideux, B. Gruzza, Surf. Interface Anal. 31 (2001) 415.
- [58] S. Chelda, Simulation Du Parcours Des Électrons Élastiques Dans Les Matériaux et Structures. Application À La Spectroscopie Du Pic Élastique Multi-Modes MM-EPES, Thèse de Docteur de l'Université Blaise Pascal; Clermont-Ferrand II; N° d'ordre D. U. 2076, 2010.
- [59] W. Kern, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 1887.
- [60] E. Morita, K. Takayanagi, K. Kobayashi, K. Yagi, G. Honjo, Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) 1981.
- [61] E. Taglauer, Appl. Phys. A Solids Surfaces 51 (1990) 238.
- [62] S. Tougaard, Surf. Interface Anal. 11 (1988) 453.
- [63] D.A. Shirley, Phys. Rev. B 5 (1972) 4709.
- [64] B. Lesiak, G. Gergely, J. Tóth, M. Menyhard, D. Varga, S. Gurban, a. Sulyok, a. Kosiński, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena 154 (2006) 14.

- [65] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surf. Interface Anal.* 43 (2011) 689.
- [66] D. Varga, L. Kövér, J. Toth, K. Tökési, B. Lesiak, C. Robert, B. Gruzza, L. Bideux, *Surf. Interface Anal.* 30 (2000) 202.
- [67] B. Lesiak, A. Kosiński, R. Nowakowski, L. Kövér, J. Tóth, D. Varga, I. Cserny, A. Sulyok, G. Gergely, *Surf. Interface Anal.* 39 (2007) 798.
- [68] T. Mulvey, M.J. Wallington, *Reports Prog. Phys.* 36 (1973) 347.
- [69] D.W.O. Heddle, *J. Phys. E.* 2 (1969) 1046.
- [70] F.H. Read, *J. Phys. E.* 2 (1969) 679.
- [71] G.H.N. Riddle, *J. Vac. Sci. Technol.* 15 (1978) 857.
- [72] A. Adams, F.H. Read, *J. Phys. E.* 5 (1972) 150.
- [73] O. Sise, M. Ulu, M. Dogan, *Radiat. Phys. Chem.* 76 (2007) 593.
- [74] D. Roy, D. Tremblay, *Reports Prog. Phys.* 53 (1999) 1621.
- [75] A. Egidi, *Rev. Sci. Instrum.* 40 (1969) 88.
- [76] E.P. Benis, T.J.M. Zouros, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 163 (2008) 28.
- [77] M.A. Mahjoub, G. Monier, C. Robert-Goumet, L. Bideux, B. Gruzza, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 197 (2014) 80.
- [78] B. Hu, L. Yu, G. Wang, S. Hutton, H. Huang, Z. Du, *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 43 (2010) 1299.
- [79] R.E. Imhof, A. Adams, G.C. King, *J. Phys. E.* 9 (1976) 138.
- [80] S.D. Kevan, *Rev. Sci. Instrum.* 54 (1983) 1441.
- [81] B. Wannberg, U. Gelius, K. Siegbahn, *J. Phys. E.* 7 (1974) 149.
- [82] A. Baraldi, V.R. Dhanak, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 67 (1994) 211.
- [83] P.L. Wincott, N.B. Brookes, D.S.-L. Law, G. Thornton, G.C. King, *J. Phys. E.* 22 (1989) 42.
- [84] H. Iwai, H. Namba, Y. Kido, M. Taguchi, R. Oiwa, *J. Synchrotron Radiat.* 5 (1998) 1020.
- [85] P.W. Palmberg, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 5 (1974) 691.
- [86] A. Jablonski, C.J. Powell, *Surf. Interface Anal.* 20 (1993) 771.

- [87] J.T. Grant, Surf. Interface Anal. 14 (1989) 271.
- [88] F.P.J.M. Kerkhof, J.A. Moulijn, J. Phys. Chem. 83 (1979) 1612.
- [89] C.S. Fadley, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena 5 (1974) 725.
- [90] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Surf. Interface Anal. 21 (1994) 165.
- [91] M.P. Seah, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena 50 (1990) 137.
- [92] L.T. Weng, G. Verrecke, M.J. Genet, P. Bertrand, W.E.E. Stone, Surf. Interface Anal. 20 (1993) 179.
- [93] K. Berresheim, M. Mattern-Klosson, M. Wilmers, Fresenius. J. Anal. Chem. 341 (1991) 121.
- [94] G.G. Kurbatov, V.I. Zaporozhenko, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena 56 (1991) 353.
- [95] M.P. Seah, G.C. Smith, Surf. Interface Anal. 15 (1990) 751.
- [96] Y.M. Cross, J.E. Castle, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena 22 (1981) 53.
- [97] L. Zommer, Vacuum 46 (1995) 617.
- [98] P. Ruffieux, P. Schwaller, O. Groning, L. Schlapbach, P. Groning, Q.C. Herd, D. Funnemann, J. Westermann, Rev. Sci. Instrum. 71 (2000) 3634.
- [99] M.P. Seah, M.T. Anthony, Surf. Interface Anal. 6 (1984) 230.
- [100] M.P. Seah, M.E. Jones, M.T. Anthony, Surf. Interface Anal. 6 (1984) 242.
- [101] H. Ebel, G. Zuba, M.F. Ebel, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena 31 (1983) 123.
- [102] I. W.Drummond, XPS: Instrumentation and Performance. Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Cromwell Press, Trowbridge, 2003.
- [103] J. Matthew, Surf. Interface Anal. 36 (2004) 1647.
- [104] D.R. Baer, M.H. Engelhard, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena 178-179 (2010) 415.
- [105] C.J. Powell, W.S.M. Werner, W. Smekal, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 32 (2014) 050603.
- [106] D.R. Baer, M.H. Engelhard, G.E. Johnson, J. Laskin, J. Lai, K. Mueller, P. Munusamy, S. Thevuthasan, H. Wang, N. Washton, A. Elder, B.L. Baisch, A. Karakoti, S.V.N.T. Kuchibhatla, D. Moon, J. Vac. Sci. Technol. A. 31 (2013) 50820.
- [107] S. Peters, S. Peredkov, M. Neeb, W. Eberhardt, M. Al-Hada, Surf. Sci. 608 (2013) 129.

- [108] C. Robert-Goumet, G. Monier, B. Zefack, S. Chelda, L. Bideux, B. Gruzza, O.K. Awitor, *Surf. Sci.* 603 (2009) 2923.
- [109] J.S. Pan, R.S. Liu, Z. Zhang, S.W. Poon, W.J. Ong, E.S. Tok, *Surf. Sci.* 600 (2006) 1308.
- [110] J.. Gallego, R. Miranda, S. Molodtsov, C. Laubschat, G. Kaindl, *Surf. Sci.* 239 (1990) 203.
- [111] U. Diebold, J.-M. Pan, T.E. Madey, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 3868.
- [112] C.R. Brundle, G. Conti, P. Mack, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 178-179 (2010) 433.
- [113] R.A. Shircliff, P. Stradins, H. Moutinho, J. Fennell, M.L. Ghirardi, S.W. Cowley, H.M. Branz, I.T. Martin, *Langmuir* 29 (2013) 4057.
- [114] L.P. Kazansky, I.A. Selyaninov, Y.I. Kuznetsov, *Appl. Surf. Sci.* 259 (2012) 385.
- [115] P. Ghods, O. Burkan Isgor, F. Bensebaa, D. Kingston, *Corros. Sci.* 58 (2012) 159.
- [116] C.S. Fadley, *Prog. Surf. Sci.* 16 (1984) 275.
- [117] S. Oswald, *F. Oswald, J. Appl. Phys.* 100 (2006).
- [118] a. I. Martín-Concepción, F. Yubero, J.P. Espinós, S. Tougaard, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 788.
- [119] S. Oswald, *Surf. Interface Anal.* 42 (2010) 1289.
- [120] S. Tougaard, *Microsc. Microanal.* 11 (2005) 676.
- [121] W. Smekal, W.S.M. Werner, C.J. Powell, *Surf. Interface Anal.* 37 (2005) 1059.
- [122] S. Tougaard, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 14 (1996) 1415.
- [123] S. Tougaard, *Appl. Surf. Sci.* 100-101 (1996) 1.
- [124] S. Tougaard, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 178-179 (2010) 128.
- [125] M. Schleberger, A. Choen Simonsen, S. Tougaard, J.L. Hansen, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 15 (1997) 3032.
- [126] W.S.M. Werner, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 71 (2005) 1.
- [127] D. Bianchi, L. Katona, J. Brenner, G. Vorlaufer, a. Vernes, W.S.M. Werner, *Surf. Interface Anal.* (2014).
- [128] W.S.M. Werner, W. Smekal, C.J. Powell, (2011).

- [129] M. Grundner, H. Jacob, *Appl. Phys. A Solids Surfaces* 39 (1986) 73.
- [130] M.J. Kim, R.W. Carpenter, *J. Mater. Res.* 5 (1990) 347.
- [131] P. Mur, M.N. Semeria, M. Olivier, a. M. Papon, C. Leroux, G. Reibold, P. Gentile, N. Magnea, T. Baron, R. Clerc, G. Ghibaudo, *Appl. Surf. Sci.* 175-176 (2001) 726.
- [132] P. Malinský, P. Slepíčka, V. Hnatowicz, V. Švorčík, *Nanoscale Res. Lett.* 7 (2012) 241.
- [133] T. Akita, M. Kohyama, M. Haruta, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1773.
- [134] A. Rath, R.R. Juluri, P. V. Satyam, *arXiv:1204.4618v1* (2012) 15.
- [135] P.J. Cumpson, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 73 (1995) 25.
- [136] P.K. Sahoo, S. Soltani, A.K.C. Wong, *Comput. Vision, Graph. Image Process.* 41 (1988) 233.
- [137] [Http://jeol.fr/Actualit%C3%A9s/ID/26/Les-premiers-MEB-FEG-de-la-plateforme-de-Toulouse-Montaudran-sont-arrives](http://jeol.fr/Actualit%C3%A9s/ID/26/Les-premiers-MEB-FEG-de-la-plateforme-de-Toulouse-Montaudran-sont-arrives), (2015).
- [138] K. Kim, W. Jeong, W. Lee, P. Reddy, *ACS Nano* 6 (2012) 4248.
- [139] B.H. Kim, M.S. Onses, J. Bin Lim, S. Nam, N. Oh, H. Kim, K.J. Yu, J.W. Lee, J.-H. Kim, S.-K. Kang, C.H. Lee, J. Lee, J.H. Shin, N.H. Kim, C. Leal, M. Shim, J.A. Rogers, *Nano Lett.* 15 (2015) 969.
- [140] R. Browning, M. Prutton, *Phys. Technol.* 10 (1979) 259.
- [141] J.A. Venables, A.P. Janssen, C.J. Harland, B.A. Joyce, *Philos. Mag.* 34 (1976) 495.
- [142] G.G. Hembree, J.A. Venables, *Ultramicroscopy* 47 (1992) 109.
- [143] N. Ishida, D. Fujita, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 186 (2013) 39.
- [144] H. Xiao, K. Wang, G. Fox, M. Belin, J. Fontaine, H. Liang, *Friction* 1 (2013) 92.
- [145] H. Ebel, M.F. Ebel, M. Mantler, G. Barnegg-Golwig, R. Svagera, N. Gurker, *Surf. Sci.* 231 (1990) 233.
- [146] G.C. Smith, M.P. Seah, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 42 (1987) 359.
- [147] W. Grigsby, A. Thumm, *Holz Als Roh- Und Werkst.* 62 (2004) 365.
- [148] G.E. Lloyd, *Mineral. Mag.* 51 (1987) 3.

Annexe

Annexe I

Le programme MC2 est codé avec «Microsoft Visual C++ 2010 Express» dans un environnement Windows. Cependant le centre de calculs de l'université Blaise Pascal (UBP) a un noyau Unix. Pour lancer les simulations sur ce centre il fallait réaliser certaines étapes. La première consiste à avoir une permission d'accès à ce centre par la création d'un compte personnelle (identifiant et mot de passe). Ceci se fait par le contact de monsieur Antoine Mahul le responsable sur ce centre. Ensuite, établir une connexion à distance entre l'ordinateur de travail et le centre de calculs par le Protocole « ssh ». Pour un environnement Windows ce protocole n'est pas disponible. Pour cela il faut télécharger le programme « WinSCP » qui assure cette connexion.

En deuxième étape, le code en C++ doit être compilé afin de créer un exécutable. Pour ce faire, il faut

- Convertir les fichiers .cpp de la forme ISO8859 à la forme UTF8 par la commande « `recode -d latin1..utf8` ». Puis de la forme Dos vers Unix avec la commande « `dos2unix` ».
- Compiler les fichiers .cpp intervenant dans le programme afin de créer un exécutable. Cela est réalisé par le compilateur g++ est assuré par la commande « `g++ -o nom-exécutable fichier1.cpp fichier2.cpp etc ...` ».

En troisième étape, vient l'exécution du programme. Pour cela il faut créer deux fichiers.

- le premier est un fichier « `information.txt` » où nous mettons tous les entrées nécessaires au fonctionnement du programme tels que le matériau, l'énergie des électrons primaires
- Le deuxième est un fichier .sh dans lequel nous inscrivons les 4 lignes suivantes :
 - `#PBS -l nodes= X` (X est le nombre de processeurs demandé pour la simulation)
 - `#PBS -l walltime= xx:xx:xx` (xx:xx:xx le temps demandé pour la simulation)
 - `cd /home/utilisateur/dossier1/dossier 2` (chemin d'accès du dossier dans lequel se trouve l'exécutable)
 - `nom-exécutable < information.txt`. (ligne désignant l'exécutable à utiliser avec le fichier qui contient les informations nécessaires à la simulation)

Finalement pour lancer la simulation il suffit de taper la commande « `qsub fichier.sh` ». Dès, le programme trouve une place sur le centre, le programme se déclenche.

Annexe II

❖ Code Pour calculer les dimensions de la tache blanche sur l'image élastique

```

function [r,r1,r2,r3, result] = largeur (imname,rec,seuil)
img = imread(imname); % imname est l'image à traités
% rec c'est l'angle de rotation de l'image pour corriger l'inclinaison de
la tache blanche
% seuil : c'est le seuil à choisir pour isoler la tache blanche
img11 = imrotate (img,rec,'bilinear','crop');
img1 = rgb2gray (img11);
img1 = im2double (img1);
img1=(img1>seuil).*img1;
r2=0;
for i=1:256 r3=nnz(img1(1:256,i)); if r3>r2 r2=r3; k1=i; end; end;
img2 = img1 (1:256,k1);
img3 = imrotate (img2,90,'bilinear');
figure(1)
subplot (2,2,1);
imshow(img);
title ('Image initiale');
subplot (2,2,2);
imshow(img11);
title ('image rectifier');
subplot (2,2,3);
plot(img3);
title ('coupe sagittale (plot) ');
img4 = rgb2gray (img);
img4 = im2double (img4);
img4 = imrotate (img4,rec,'bilinear','crop');
r=0;
img5 = (img4>0.8).*img4;
for i=1:256 r1=nnz(img5(1:256,i)); if r1>r r=r1; k=i; end; end;
img4 = img4 (1:256,k);
img4 = imrotate (img4,90,'bilinear');
result=(img4>seuil).*img4;
r = (nnz (result)/256)*100;
k1
r
result1=result*255;
subplot (2,2,4);
plot(result1)
hold on
plot(img3)
title ('(plot)comparaison seuil ');
end

```

❖ Code Pour calculer le taux de recouvrement

```

function [r, result] = surfacel(imname,seuil)
% imname est l'image à traités
% seuil : c'est le seuil à choisir pour segmenter l'image en fonction des
contraste
img = imread (imname);
img = rgb2gray (img);
img = im2double (img);
figure;subplot(1,2,1);imshow(img);
result=(img>seuil).*img;
subplot(1,2,2);imshow(result);

```

```

r = (nnz (result)/(512*512))*100;
r
end

```

❖ Code Pour Traiter les images MM-EPEM

```

function [] = MMEPEM(imname, R)
img=load(imname); % imname est le fichier qui contient la cartographie en
intensité des électrons élastiques
M=zeros(R,R); % R la résolution de l'image ex 512*52
k=0;
for i=1:R for j=1:R M(i,j)=img(k+j);end;k=k+R;end;
k1=min(img);
k2=max(img);
I=k2-k1;
V=zeros(I);
for i=1:R*R V(img(i)-(k1-1))=V(img(i)-(k1-1))+1; end;
I1=floor(I/10);
V1=zeros(I1);p=0;
for i=1:I1 for j=1:10 V1(i)=V1(i)+V(j+p);end;p=p+10;end;
figure(1)
subplot(2,1,1);
imshow(M,[]);
title ('Image MM-EPEM');
subplot(2,1,2);
plot(1:I1,V1)
title ('Traitement MM-EPEM');
end

```

Annexe III**Détermination de la fonction de correction d'un analyseur hémisphérique**

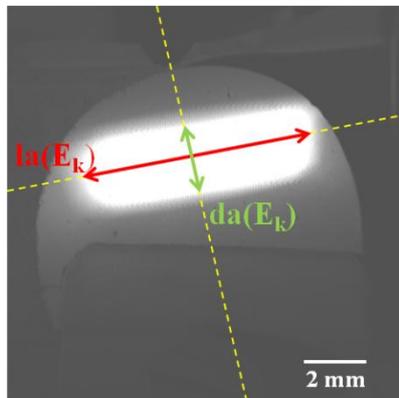
La fonction de correction $F_C(E_K)$ d'un analyseur hémisphérique s'écrit sous la forme suivante :

$$F_C(E_K) = D(E_P) \times A(E_K) \times T(E_K)$$

Avec $D(E_P)$ l'efficacité de détection qui dépend de l'énergie de passage E_P , $A(E_K)$ l'aire d'analyse et $T(E_K)$ la transmission qui dépendent de l'énergie cinétique des électrons E_K .

En mode CAE (Energie de passage constante), $D(E_P)$ est constante, la détermination de $F_C(E_K)$ se fait sur deux étapes :

- détermination de $A(E_K)$.
- détermination de $T(E_K)$.

1. Détermination de $A(E_K)$ 

La détermination de $A(E_K)$ se fait par l'utilisation des images élastiques obtenues suite aux balayage de la surface et la collection simultanée des électrons élastiques (figure jointe). Sur cette image se présente une tache blanche qui correspond à $A(E_K)$. La surface de $A(E_K)$ est déterminée par un traitement informatique grâce au code décrit dans l'annexe II. Ce traitement est réalisé pour les images élastiques réalisées à différentes énergies cinétiques dans la

gamme [200, 1200 eV] dans le but de tracer la courbe $A=f(E_K)$.

2. Détermination de $T(E_K)$

La fonction de transmission est le rapport de l'angle solide d'acceptance $\Omega(\alpha_1)$ par l'angle solide total $\Omega(\pi)$. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$T(E_k) = \frac{\Omega(\alpha_1)}{\Omega(\pi)} = \frac{\pi\alpha_1^2}{2\pi}$$

Avec α_1 est l'angle d'acceptance de l'analyseur hémisphérique qui est déterminé à partir de l'équation d'Helmholtz-Lagrange :

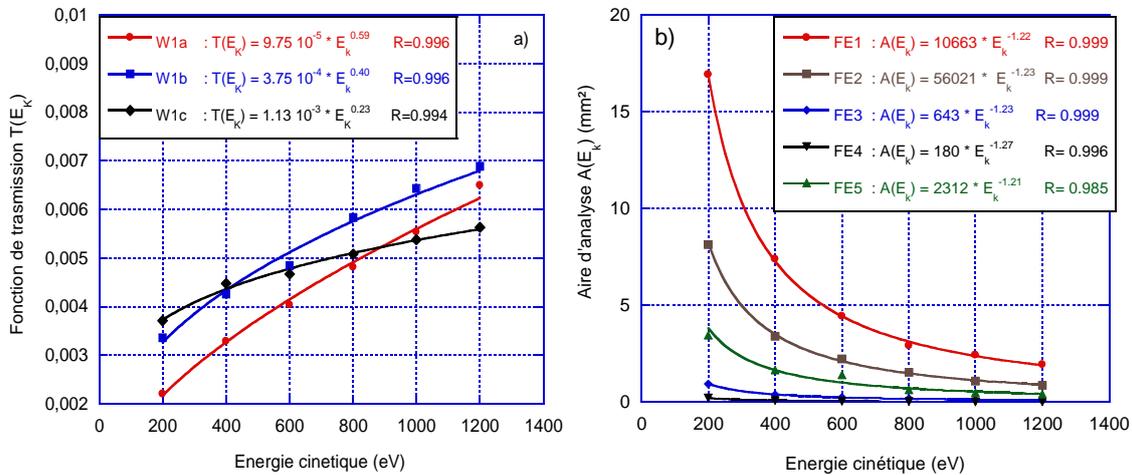
$$\sin(\alpha_1) = \frac{M \sin(\alpha_3)}{R^{1/2}}$$

Avec R le rapport de retardement, M le grandissement linéaire correspondant au rapport de la largeur de la fente d'entrée W1 par la largeur de l'aire d'analyse $da(E_K)$. $da(E_K)$ est déterminée à partir de l'image élastique (fig.1) dans la direction de dispersion énergétique. α_3 l'angle à l'entrée de l'analyseur qui est déterminé à partir de l'équation de résolution énergétique de l'HSA :

$$\frac{\Delta E}{E_p} = \frac{W}{2r_m} + \alpha_3^2$$

Avec ΔE la résolution de l'HSA déterminée par la mesure de la largeur à mi-hauteur du pic élastique, r_m le rayon moyen des hémisphères et W la largeur moyenne des fentes d'entrée et de sortie des hémisphères.

3. Variation de $A(E_K)$ et $T(E_K)$ pour un analyseur HSA OMICRON EA125



a) Fonction de transmission $T(E_K)$ calculée pour les différentes largeurs (W1a, W1b et W1c) des fentes d'entrée de l'EA125 b) Variation de l'aire d'analyse $A(E_K)$ pour les 5 fentes d'entrée de l'EA125 (FE1, FE2, FE3, FE4 et FE5)

Attention à l'utilisation de cette fonction de correction !!! Voir partie III-4-1

Contribution aux études quantitatives par spectroscopies électroniques (EPES et XPS) : Applications aux surfaces nanostructurées

Ce travail porte sur le développement de nouvelles méthodes de caractérisation *in-situ* basées sur les spectroscopies électroniques XPS et MM-EPES associées à des calculs théoriques obtenus grâce à des simulations Monte-Carlo afin de réaliser des études quantitatives fines et précises.

La première partie de ce travail, a été consacrée à l'analyse quantitative de signaux XPS et MM-EPES. Pour cela, dans un premier temps, la fonction de correction de l'analyseur hémisphérique (HSA) qui est une combinaison de l'aire d'analyse (A) et de la transmission (T) a été déterminée en utilisant une nouvelle méthode basée sur des images élastiques. Pour la première fois, la dépendance de A en énergie cinétique des électrons a été mise en évidence. Avec l'utilisation de cette nouvelle fonction, une méthode de caractérisation *in situ* basée sur la modélisation théorique des signaux XPS et MM-EPES a été développée. Cette méthode a permis d'étudier le dépôt d'un film d'or sur un substrat de silicium oxydé et a montré une grande précision dans le cas de très faibles quantités de matière déposée (< 2 nm) alors que les techniques microscopiques classiques se sont révélées inefficaces.

La deuxième partie a porté sur le développement d'une nouvelle technique d'imagerie *in-situ* appelé MM-EPÉM qui consiste à scanner la surface par un faisceau d'électrons et de collecter les électrons rétrodiffusés élastiquement afin de construire une image en intensité de la surface. Les étapes d'obtention des images MM-EPÉM et les procédures d'exploitation de ces dernières ont été décrites et optimisées. Ensuite, cette technique a été utilisée pour l'étude de l'état de surface de dépôts d'or sur différents substrats. Cette technique s'avère être non destructive et très sensible aux éléments présents à la surface. Et elle permet de déterminer la cartographie chimique et la nano-organisation de la surface.

Mots clés : spectroscopies électroniques, XPS, MM-EPES, interactions électrons-matière, fonction de correction, analyseur hémisphérique (HSA), Simulation Monte-Carlo, Etudes quantitatives, microscopie MM-EPÉM.

Contributions to quantitative studies by electron spectroscopy (EPES & XPS): Applications to nanostructured surfaces.

This thesis focuses on the development of new *in-situ* methods of characterization based on the electron spectroscopies (XPS and EPES) coupled with theoretical calculations obtained through Monte-Carlo simulations in order to perform very precise quantitative studies.

The first part of this thesis was devoted to quantitative studies of XPS and MM-EPES measurements. Firstly, the correction function of a hemispherical analyzer (HSA) which is a combination of the analysis area (A) and the transmission (T) was determined using a new method based on the elastic images. For the first time, the dependence of A on the kinetic energy of electrons was highlighted. Using this function, an *in-situ* method based on the combination of XPS and MM-EPES modeling was setting up. This method was used to determine the organization of gold film deposited on oxidized silicon substrate. Measurements show that this method is able to determine surface parameters when the microscopy techniques do not give any information in the case of a small quantity of gold deposit (less than 2 nm).

The second part of this work was directed towards developing a new generation of microscopy called MM-EPÉM which is based on the detection of elastic electrons. The stages required to obtain these images are well described and optimized here. The MM-EPÉM images processing was used to study gold growth on different substrates. This technique is a non-destructive method and allows the operator to construct chemical tomography and to determine the nano-organization of the surface.

Keywords: electronic spectroscopy, XPS, MM-EPES, electron-matter interaction, correction function, hemispherical analyzer (HSA), Monte-Carlo simulation, quantitative studies, MM-EPÉM microscope.