

Méthodes expérimentales de la physique

Physique des surfaces

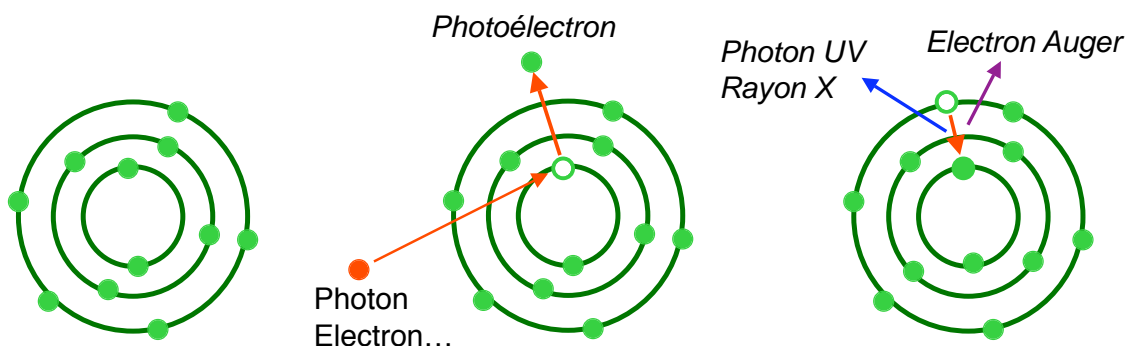
2. Caractérisation avec photons et électrons Analyse élémentaire et électronique

Jean-Marc Bonard

Année académique 08-09

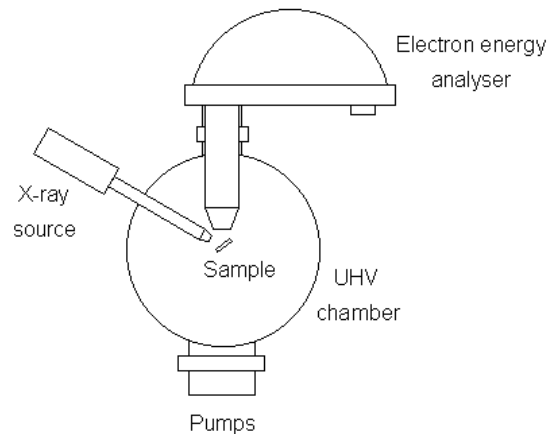
Composition chimique

- Transitions dues aux électrons
 - | Électrons de cœur: énergie de liaison caractéristique de l'élément
 - | Excitation/ionisation par particule sonde (photon, électron, ion, ...)
 - | Photoélectron
 - | Après désexcitation: photon X, électron Auger, ...
 - | Énergie des produits d'interaction caractéristique de l'élément



Composition chimique

- Besoins expérimentaux
 - | Source de particules sonde
 - | Photons UV pour sonder les électrons de valence
 - | Photons X pour sonder les électrons de coeur
 - | Électrons
 - Spectromètre de produits d'interactions
 - | Photoélectrons/électrons Auger
 - | Photons X
 - Echantillon
 - | Porte-échantillon, goniomètre, déplacement x-y-z-rotation-tilt,...
 - | Enceinte à vide, pompes, ...



3

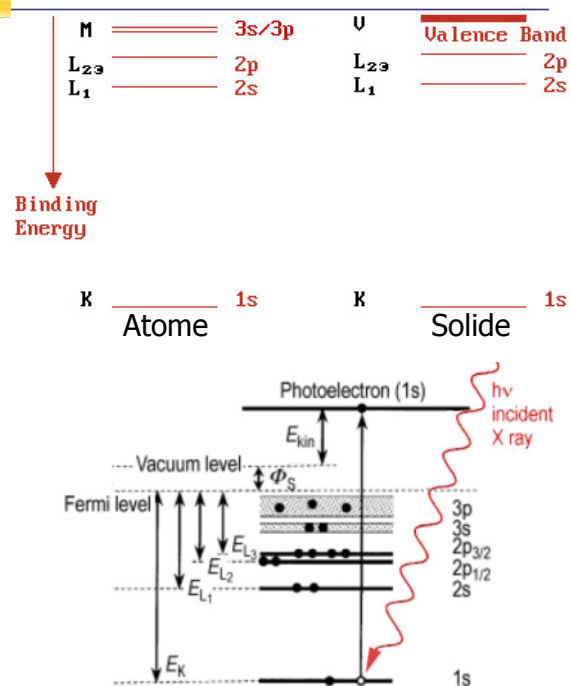
2. Analyse élémentaire des surfaces

2.1. Spectroscopie de photoélectrons

Spectroscopie de photoélectrons

Principe de base

- | Excitation des électrons
- | Analyse en énergie des photoélectrons
- | Niveaux de cœur
 - | Énergie de liaison: 200 eV - quelques keV
 - | Excitation: Rayons X (ou UV)
 - | Caractéristique de l'élément
- | Niveaux de valence
 - | Énergie de liaison: quelques eV
 - | Excitation: Lumière UV
 - | Caractéristique des propriétés électroniques du solide

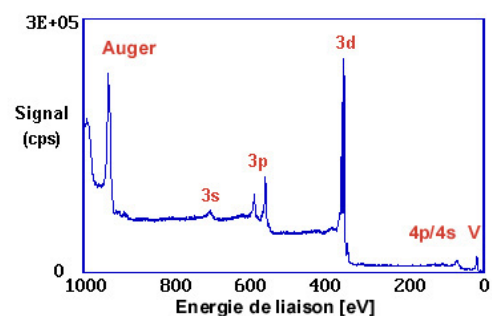
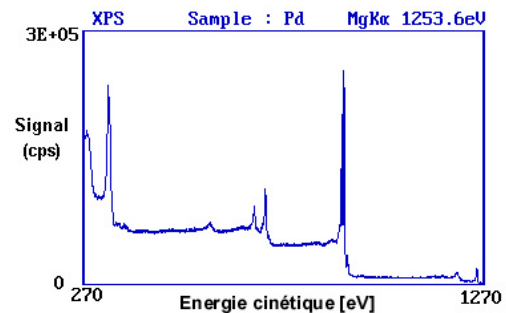


2. Analyse élémentaire des surfaces

2.1.1. Spectroscopie de photoélectrons de coeur (XPS, ESCA): analyse chimique

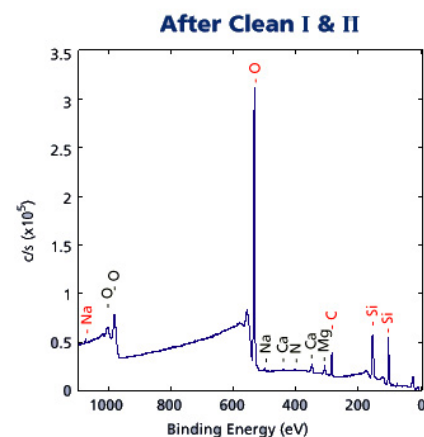
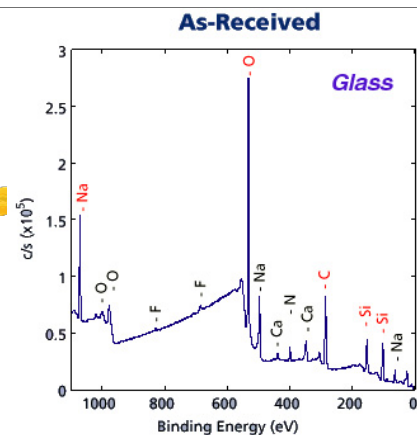
Spectre de photoélectrons

- Énergie cinétique E_{kin} permet de déterminer l'énergie de liaison E_B
- Atome + $h\nu \rightarrow$ Atome⁺ + e⁻
- $E(A) + h\nu = E(A^+) + E_{kin}(e^-)$
- $E_{kin}(e^-) = h\nu - [E(A^+) - E(A)]$
- $E_{kin}(e^-)$: énergie cinétique du photoélectron
- $[E(A^+) - E(A)]$: énergie de liaison de l'électron
- Processus à un électron ("photon in - electron out")



Identification des éléments

- Énergie des pics
- Éléments présents dans l'échantillon →
 - Niveaux de valence, niveaux de coeur, électrons Auger, ...
- Environnement chimique
- Intensité relative des pics
 - Concentration des éléments
- Analyse résolue en angle d'émission
 - Indication sur les profils de concentration en fonction de la profondeur (jusqu'à ~5 nm de profondeur)



Environnement chimique: “chemical shift”

- Déplacement d'un pic dû à l'environnement chimique et à l'état d'oxydation
- Décalage de 0.5-10 eV
- Permet de déterminer
 - L'état d'oxydation des éléments métalliques
 - La nature de la liaison chimique - p.ex. pour
 - C (C-H, C-O, C-F, ...)
 - O (O^{2-} , OH, ...)
 - Si (Si métallique, SiO_2 , silicones)

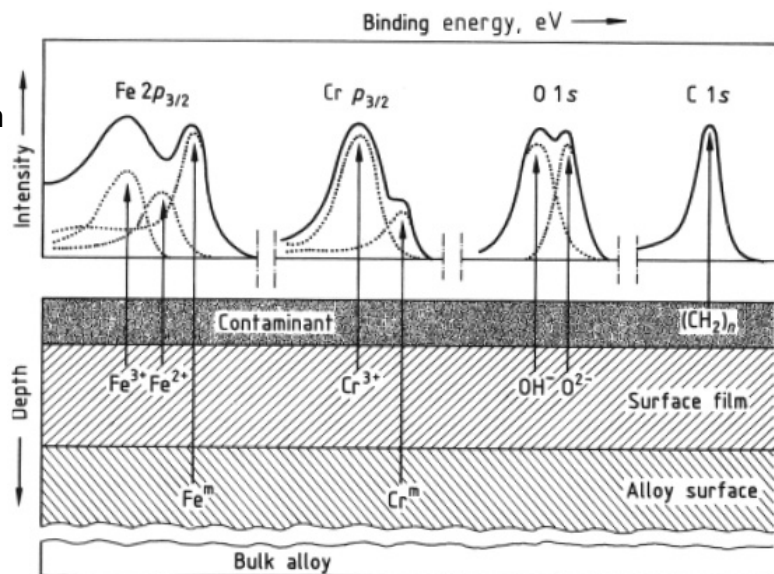
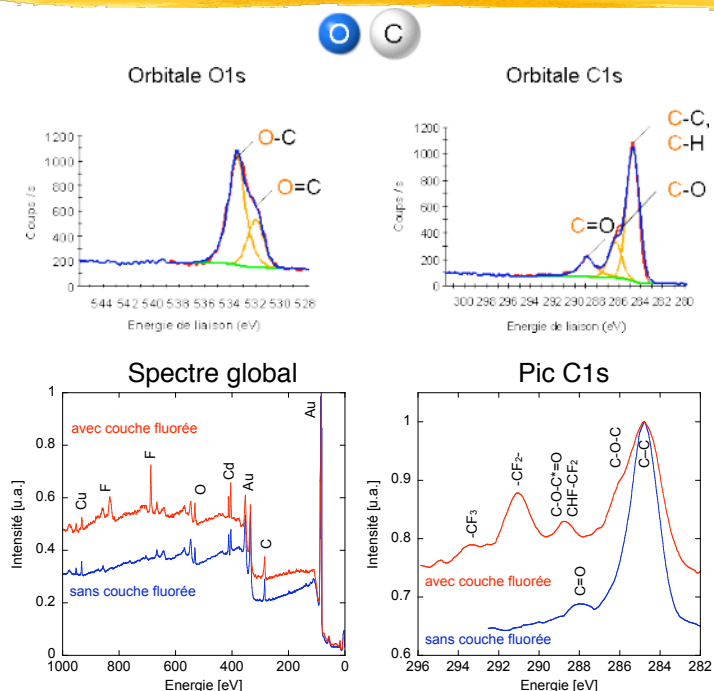


Fig. 2.13. Schematic diagram of the type of information obtainable from XPS spectra from an Fe-Cr alloy with oxide film underneath a contaminant film [2.57].

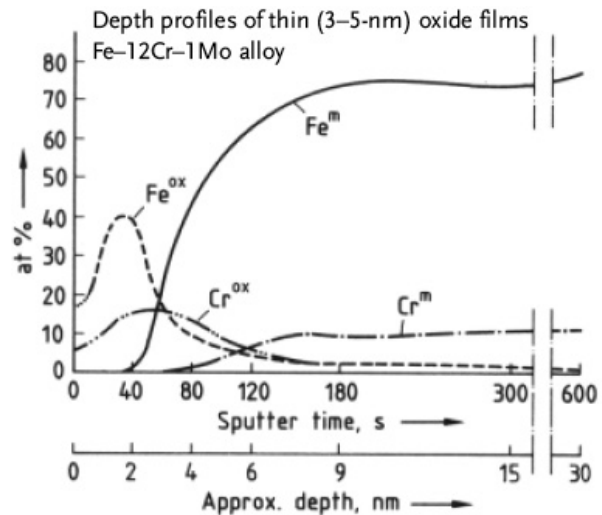
Environnement chimique: “chemical shift” du carbone

- Carbone
 - Position du pic dépend du type de liaison chimique
 - Décalage de 1...10eV
 - Permet d'identifier la nature du carbone présent
 - Liaisons sp^2/sp^3
 - Hydrocarbure, hydrocarbure fluoré, carbure, ...
- Exemple: dépôt d'un polymère fluoré sur AuCuCd



Profils de concentration en profondeur

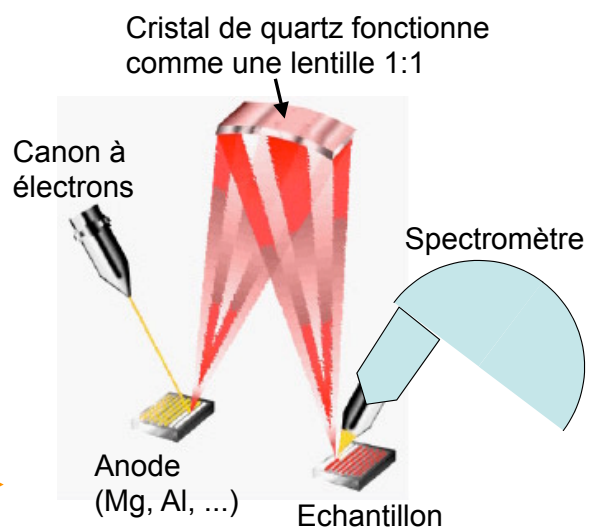
- XPS sensible à la surface (~5nm)
- Possibilité de mesurer des profils de concentration en découpant l'échantillon
 - Cycles d'attaque avec faisceau d'ions (Ar+) et de mesure
- Profondeur maximale: ~1 µm
 - Modification de l'échantillon lors du bombardement (déplacement atomique, rugosité, attaque préférentielle)
 - Rugosité de la surface augmente avec temps d'attaque



11

Résolution spatiale et imagerie

- Résolution spatiale dépend de la taille de la source et de la taille de la zone couverte par le spectromètre
- Spectromètre
 - Avec lentille de transfert: résolution de ~15 µm
- Source de rayons X
 - Anode: balayage du faisceau d'électrons sur l'anode permet de générer un faisceau de rayons X de 10 µm de Ø, balayable sur 1.4·1.4 mm²
 - Synchrotron: résolution de 0.25 µm atteinte



12

Imagerie

■ Balayage du point d'analyse

■ Possibilité de cartographier la composition chimique de manière quantitative

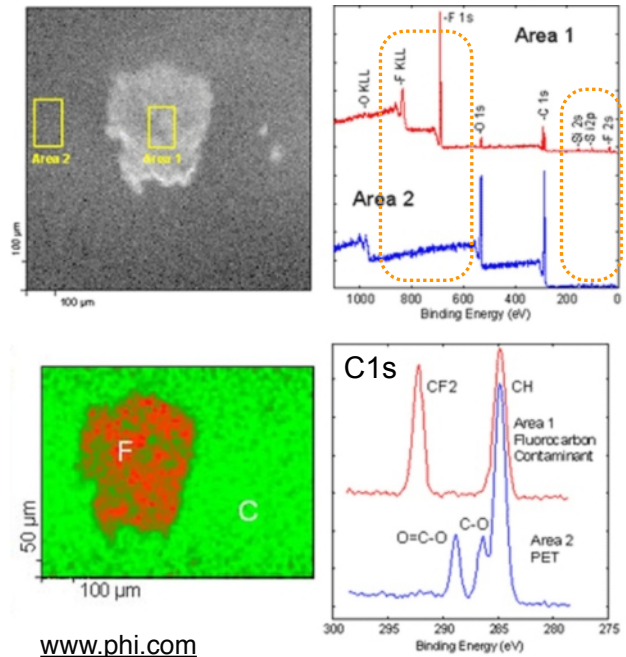
■ Un spectre par point d'analyse

- Acquisition d'un spectre = plusieurs minutes
- Acquisition d'une carte complète = plusieurs heures

■ Intensité absolue du signal ne dépend pas que de la concentration, mais aussi de la topographie

■ En pratique: intensité relative des pics (carte qualitative)

- Rapport du signal d'un élément par rapport au signal de fond

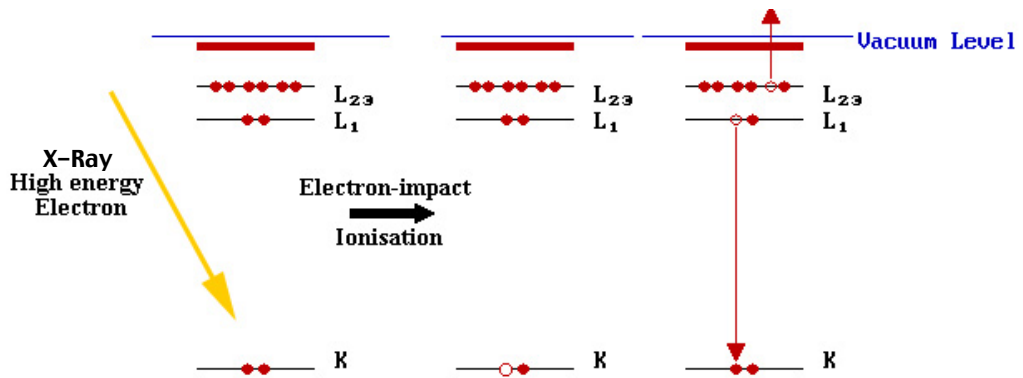


2. Analyse élémentaire des surfaces

2.2. Spectroscopie d'électrons Auger

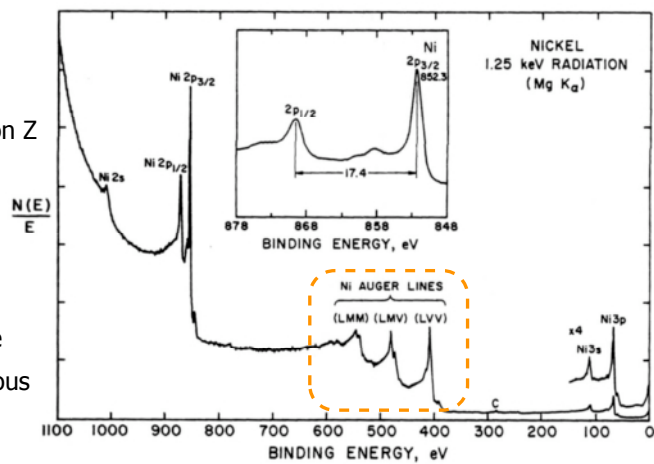
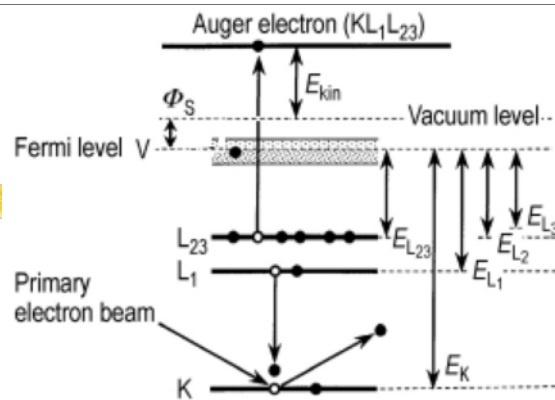
Spectroscopie Auger (AES)

- Excitation des électrons de cœur avec des électrons ou des rayons X
- Relaxation d'un électron
- Émission de rayons X
- Émission Auger: transfert d'énergie à un deuxième électron
- Énergie cinétique déterminée par
 - Position du trou "initial"
 - Position des deux trous "finaux"
 - Caractéristique pour chaque élément !
- Analyse de l'énergie des électrons



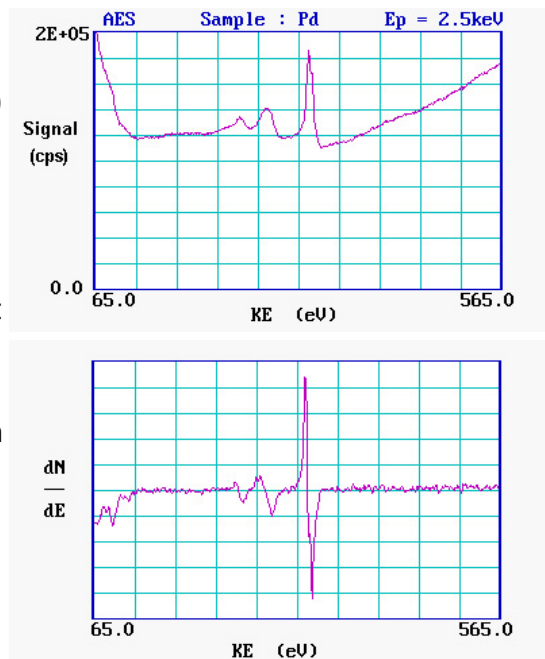
Emission Auger

- Processus secondaire
- Compétition entre fluorescence X et émission Auger
- Émission Auger favorisée pour niveaux de cœur peu profonds: éléments légers
- Électron Auger XYZ
 - Trou primaire: X
 - Relaxation d'un électron Y
 - Énergie transférée à un autre électron Z qui est éjecté: émission Auger
 - Par exemple: (KL₁L₂₃)
- Énergie $E_{kin}(XYZ)$
 - $E_{kin}(XYZ) = (E_X - E_Y) - E_Z - E_{inter}$
 - Indépendante de la particule sonde
 - E_{inter} : énergie d'interaction entre trous L₁ et L₂₃; énergies de relaxation, ...
 - $E_{inter} \ll E_{kin}(XYZ)$ (typ. 1eV)

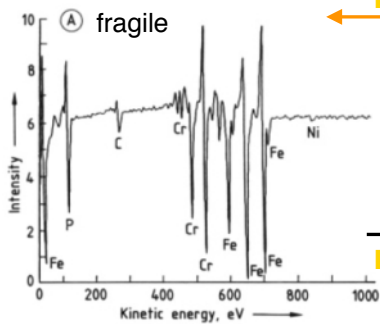


Spectre Auger

- Beaucoup de transitions !
- Fort bruit de fond (électrons secondaires)
 - On considère la dérivée du signal
- Haute sensibilité à la surface
 - Énergie cinétique entre 20...1000 eV (λ entre 2 et 6 monocouches)
- Analyse résolue spatialement en balayant un faisceau d'électrons
 - Résolution ≈ 50 nm
- Profils de concentration en profondeur en décappant la surface
- Acquisition rapide par rapport à XPS
- Analyse quantitative en utilisant des standards
- Effets chimiques difficiles à interpréter



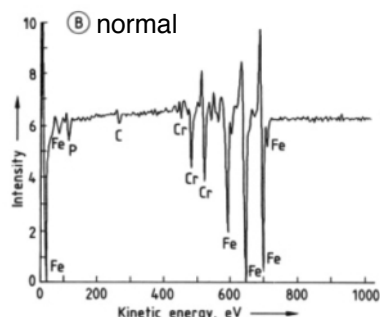
AES: exemples



■ Composition chimique en surface: Acier FeCr à l'état normal et fragile

■ Concentration de P, Cr et Ni plus élevées dans l'acier fragile

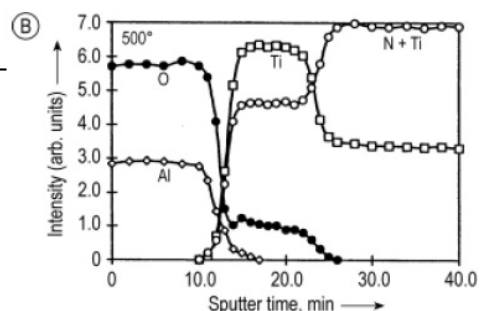
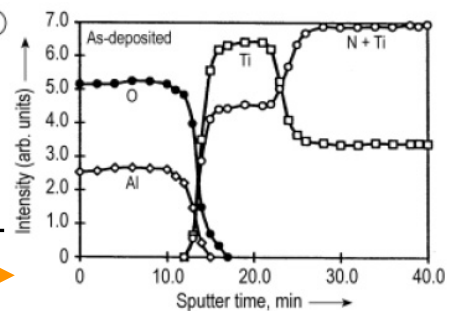
■ Profils en profondeur: Couches minces Al_2O_3 -Ti-TiN sur Si



■ Après traitement thermique: O diffuse dans la couche de Ti, mais pas de TiN

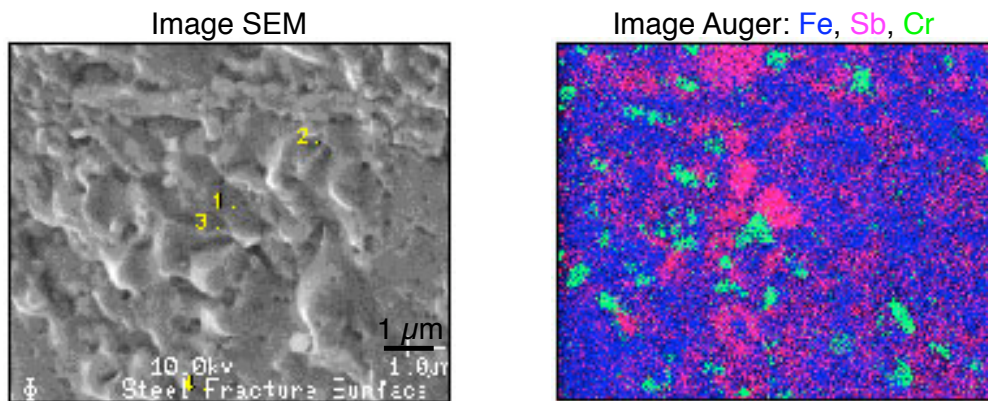
▫ Ti+N: superposition des pics N et Ti

▫ Épaisseur des couches: 45nm de Ti, 55nm d' Al_2O_3



Résolution spatiale et imagerie

- Imagerie Auger: analyse en chaque point
 - Balayage du faisceau d'électrons avec un microscope électronique à balayage
- P.ex. surface de rupture d'un acier
 - Particules aux joints de grains: Sb/Cr
 - Résolution: ≤ 50 nm



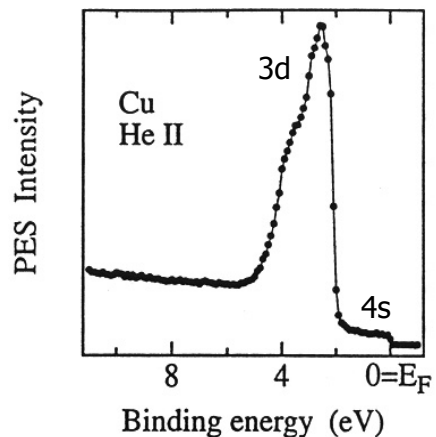
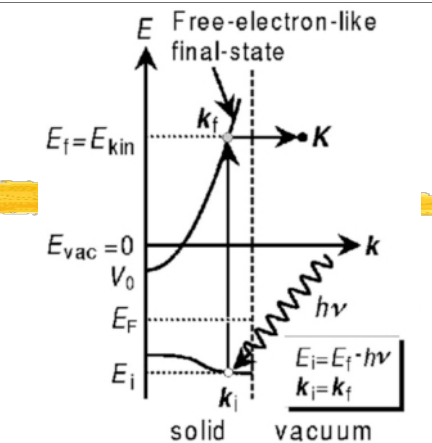
Infos...	XPS	AES	EDX / XRF	GD-OES
Quantification	Oui	Oui éléments légers!	Oui à partir du B	Oui
Liaison chimique	Oui	Possible	–	–
Structure électronique	Oui	–	–	–
Cartographie (résolution)	Possible (10 μm)	Oui (50 nm)	Oui (1 μm)	Non
Limite de détection	1‰	1‰	1‰	1 ppm
Profil en profondeur	Oui (pulv. Ar ⁺)	Oui (pulv. Ar ⁺)	–	Oui
Sensibilité à la surface	qq nm	qq nm	~μm	~10 nm
Remarques	UHV nécessaire	UHV nécessaire	XRF à p _{atm}	–

2. Analyse élémentaire des surfaces - Annexe

2.1.2. Spectroscopie de photoélectrons de valence (UPS): analyse électronique

Photoélectrons de valence

- Transition entre un état occupé et un état libre distants de $h\nu = E_f - E_i$
- Courant de photoélectrons dépend des densités d'état initiale et finale
 - États finaux: approximation d'une distribution continue ou de l'électron libre
- Possibilités
 - Analyse de la densité d'états occupés près du niveau de Fermi
 - Interaction de la surface avec molécules adsorbées
 - Analyse résolue en angle: cartographie de bande

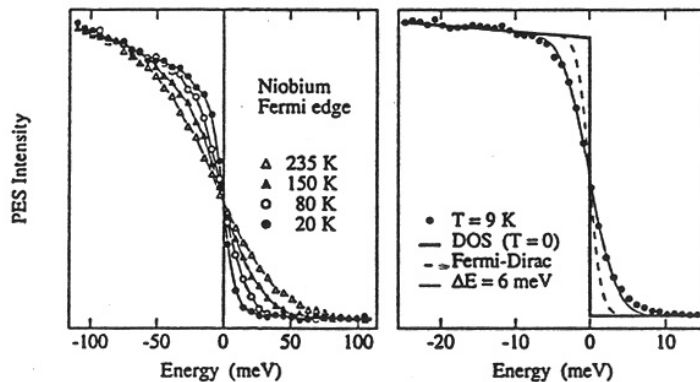


UPS: niveau de Fermi

Exemple:

Distribution des électrons autour du niveau de Fermi dans le Nb

- Très bonne correspondance avec la distribution de Fermi-Dirac en fonction de la température
- Résolution maximale d'un analyseur: quelques meV

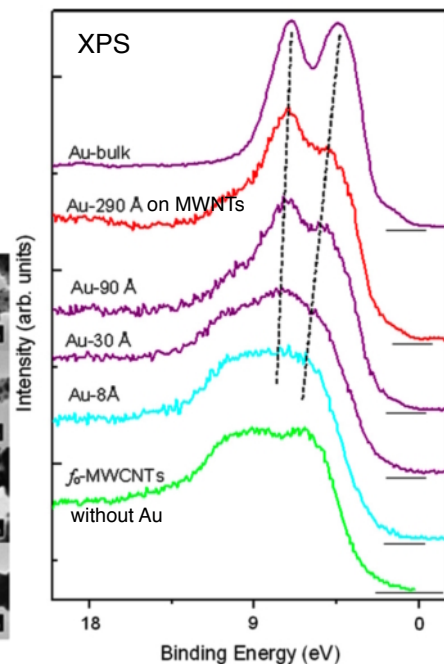
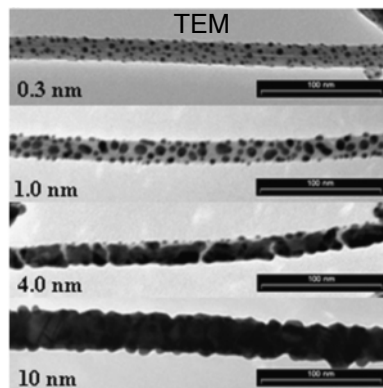


UPS: densité d'états dans la bande de valence

Exemple:

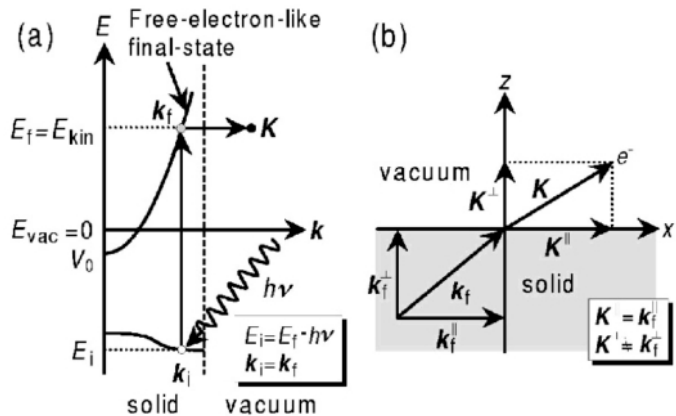
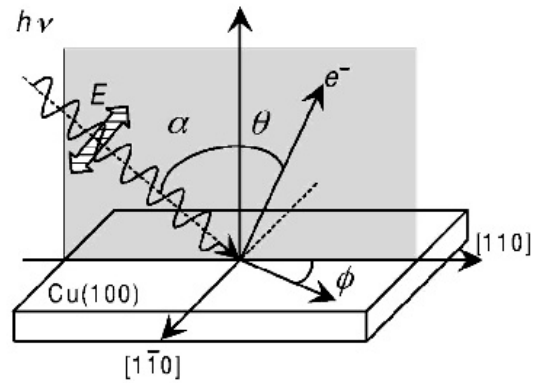
Au évaporé sur nanotubes de carbone

- Nanotubes: bande large due aux électrons σ
- Au: doublet $5d_{5/2}$ et $5d_{3/2}$, bande large d'électrons $6s$ et $6p$
- Au évaporé sur nanotubes
 - Pics additionnels dus à l'Au
 - Évoluent vers les bandes de l'Au massif avec l'épaisseur déposée



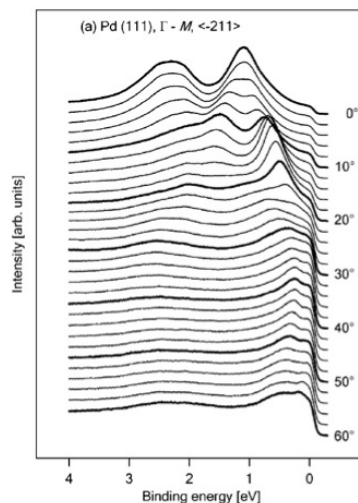
UPS: cartographie de bande I

- Analyse de la structure de bande: détermination du vecteur d'onde \mathbf{k}
- Mesure de l'énergie cinétique: énergie de liaison (E_i), $|\mathbf{k}|$
- Mesure résolue en angle
 - Angle polaire θ détermine $k_{||}$ et k_{\perp}
 - Conservation de l'énergie: $k_{||}$ du photoélectron = $k_{||}$ de l'état initial
 - k_{\perp} photoélectron $\neq k_{\perp}$ état initial
 - Angle ϕ : direction cristallographique
- Cartographie de bande en fonction de $k_{||}$ et direction cristallographique
 - Structure de bande 2D: états de surface, molécules, cristaux "2D"
 - Structure de bande 3D: possible mais plus compliqué

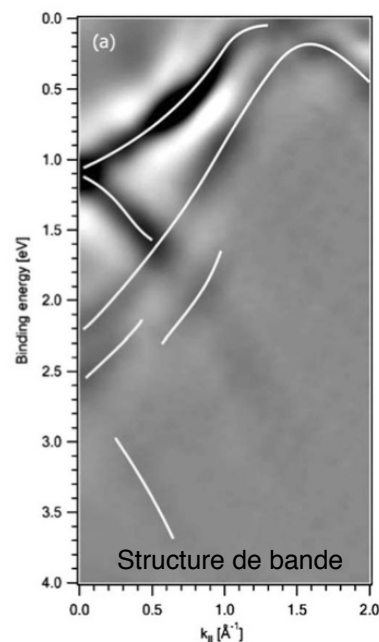


UPS: cartographie de bande II

- Exemple: Surface de Pd(111)
- Mesure à un angle donné en fonction de l'énergie
- Transition d'états occupés vers états libres
- Déduction de la structure de bande à partir de mesures à différents angles
- Correspond bien aux prédictions théoriques



UPS en fonction de l'angle polaire dans la direction Γ -M ($\langle 211 \rangle$)
 $0^\circ: k_{||} = 0$



UPS: cartographie de bande III

■ Exemple: cartographie de bande du graphite (cristal "quasi-2D")

■ Source synchrotron

■ $h\nu$ variable, E_c constant (130eV - continuum d'états inoccupés)

■ Position sur l'image dépend de $k_{//}$

■ Bande d'électrons π

■ 0.5eV: points K

■ 3.5eV: points M

■ 6.5eV: point Γ

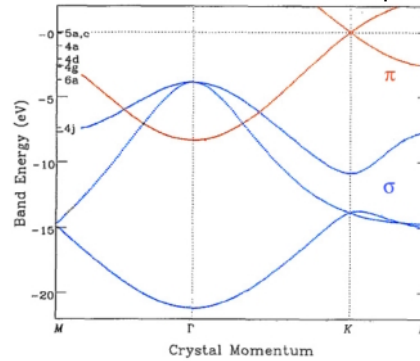
■ Bandes d'électrons σ

■ 14.5eV: points K, M

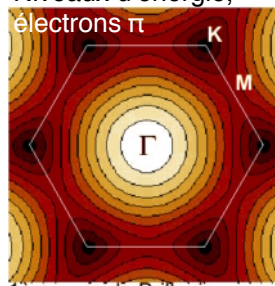
■ 21.5eV: point Γ

C. Heske et al., Phys. Rev. B 59, 4680 (1999)

Structure de bande théorique



Niveaux d'énergie, électrons π



1ère zone de Brillouin

UPS résolue en angle et énergie

