



HAL
open science

Apport de la microscopie électronique sous incidence rasante à l'étude des surfaces, application au laiton 70/30

Evelyne Darque-Ceretti, Michel Perrin, François Delamare

► **To cite this version:**

Evelyne Darque-Ceretti, Michel Perrin, François Delamare. Apport de la microscopie électronique sous incidence rasante à l'étude des surfaces, application au laiton 70/30. *Journal de Physique Colloques*, 1984, 45 (C2), pp.C2-361-C2-365. 10.1051/jphyscol:1984282 . jpa-00223996

HAL Id: jpa-00223996

<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00223996>

Submitted on 1 Jan 1984

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.

APPORT DE LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE SOUS INCIDENCE RASANTE À L'ÉTUDE DES SURFACES. APPLICATION AU LAITON 70/30

E. Darque-Ceretti, M.Y. Perrin et F. Delamare

*Ecole des Mines de Paris, C.E.M.E.F.⁺, Sophia-Antipolis,
06565 Valbonne Cedex, France*

Résumé - On montre combien la diffraction des électrons (100 keV) sous incidence rasante aide à la compréhension des données obtenues par spectro-métrie Auger. On prend pour exemple l'étude d'une surface oxydée de laiton 70/30. Les résultats sont discutés, et confrontés à ceux obtenus en ESCA. L'influence du frottement sur la composition superficielle est observée.

Abstract - We point out the complementarity of RHEED and Auger electron spectrometry. An oxidized 70/30 brass surface is taken as example. The results are discussed and compared with ESCA data. Friction is noted to have an influence on surface composition.

I - INTRODUCTION

L'expérience montre qu'il est délicat de caractériser à l'échelle du nanomètre les phases tridimensionnelles présentes sur une surface. Or, ces difficultés pourraient bien souvent être surmontées si l'on pouvait obtenir des données structurales.

Le but de ce travail est de rappeler qu'en dehors de la diffraction des électrons lents (LEED), il existe une méthode commode, la diffraction par réflexion des électrons de haute énergie (RHEED) sous incidence rasante /1/ qui peut être utilisée avec succès pour l'étude des couches minces (par ex. /2,3/). Cette technique présente les avantages suivants :

- elle fournit des données structurales
- la profondeur du matériau concerné (1 à 5 nm) est telle qu'elle se place à la charnière des matériaux bi- et tri- dimensionnels /2/.
- elle s'accommode de substrats polycristallins
- elle utilise un matériel relativement peu sophistiqué et donc peu coûteux.

Cette technique de microanalyse devrait donc rendre de grands services aux laboratoires qui pratiquent l'analyse élémentaire des surfaces, par exemple par spectrométrie des électrons Auger (A.E.S.). Au lieu d'être forcés de tirer des informations complémentaires des superpositions de cartes de répartition d'éléments, ou de la simultanéité des variations de profils de "concentrations" élémentaires, les expérimentateurs disposeraient alors de données structurales sur les phases superficielles.

C'est ce que nous nous proposons de montrer en prenant pour exemple l'étude de la surface d'un échantillon de laiton α , 70/30.

II - LA TECHNIQUE D'EXAMEN

On utilise un microscope électronique conventionnel (ici, un Philips EM300) avec un porte-échantillon adapté au maintien d'échantillons massifs permettant la diffraction sous incidence rasante ($\sim 1^\circ$). Seules les lentilles C1 et C2 du système d'illumination sont utilisées. Le diamètre du diaphragme objectif (20 μm) permet d'atteindre une résolution angulaire d'environ 10^{-5} radian. La tension d'accélération est comprise entre 100 et 20 keV suivant que l'on veut voir plus d'anneaux de diffraction ou que l'on désire une meilleure résolution pour les premières familles de

⁺ ERA, CNRS n° 837

plans diffractants.

Compte tenu de l'angle d'incidence utilisé et du libre parcours moyen des électrons calculé par la formule de BETHE /4/, l'épaisseur de la couche participant aux phénomènes de diffraction est de l'ordre de 5 nm à 100 keV et de 1 nm à 20 keV.

L'aire examinée est une ellipse d'axes 280 x 30 µm.

La détermination de la constante de chambre du microscope est obtenue à l'aide du cuivre pur. Des étalons de ZnO, CuO et Cu₂O sont également examinés.

III - ETUDE DE LA SURFACE DE LAITON

Les mécanismes de l'oxydation des alliages sont parfois complexes, et peuvent rendre la prévision des oxydes réellement formés hasardeuse. L'oxydation du laiton α_{70/30} à la température ambiante et à l'air a été récemment étudiée par ESCA par divers auteurs, soit sur des échantillons massifs, soit sur des films minces déposés sur acier. Les conclusions peuvent se regrouper selon deux écoles :

- ou bien formation du seul oxyde de zinc ZnO /5,6/
- ou bien formation simultanée de ZnO et des oxydes de cuivre CuO et Cu₂O /7 à 10/

Ces conclusions sont indépendantes du type d'échantillon (massif ou film mince) examiné.

La surface que nous avons étudiée est celle d'un revêtement de laiton α_{70/30} déposé sur acier par électro-codéposition. L'échantillon, plan, a été poli, puis conservé une semaine à l'air à la température ambiante en présence de déshydratant.

Sa surface a été étudiée par spectrométrie Auger et par RHEED ; les techniques complémentaires (ESCA, microanalyseur ionique) ont été utilisées pour confirmer les résultats obtenus.

La figure 1 montre un spectre Auger dérivé typique obtenu sur la surface. On constate la présence de Cu, Zn et O, accompagnés de diverses impuretés. L'évolution des "concentrations" en fonction du temps d'érosion ionique (ions Ar⁺ accélérés sous 3 keV, 70 µA/cm²) est représentée dans la figure 2. Ces "concentrations" sont calculées à partir des hauteurs pic à pic corrigées à la fois de l'effet de numéro atomique /11/ et de l'effet de pulvérisation préférentielle (travail en cours). On y constate la similitude des évolutions des profils Zn et O. L'interprétation par la présence de ZnO est tentante, mais peut se révéler beaucoup trop simpliste.

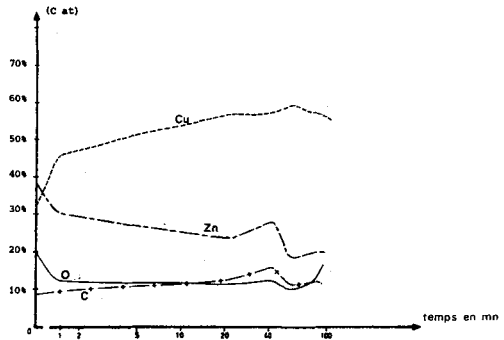
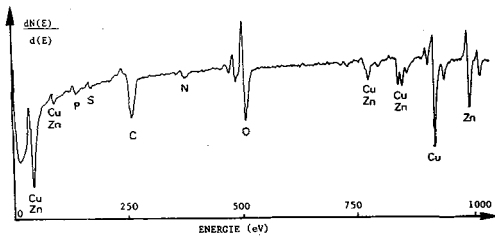


Fig.1- A.E.S. Spectre typique obtenu sur une surface de laiton 70/30 oxydée

Fig.2. - A.E.S. Profils de "concentrations" obtenus sur la même surface.

L'ESCA a été utilisée pour recouper nos résultats. Cette technique met en évidence la présence de ZnO et d'un peu de Zn en surface (fig. 3). Elle ne détecte ni CuO (absence de satellite sur le pic Cu $2p_{3/2}$, figure 4), ni Cu₂O (absence de décalage en énergie sur le pic Auger de cuivre, fig. 5).

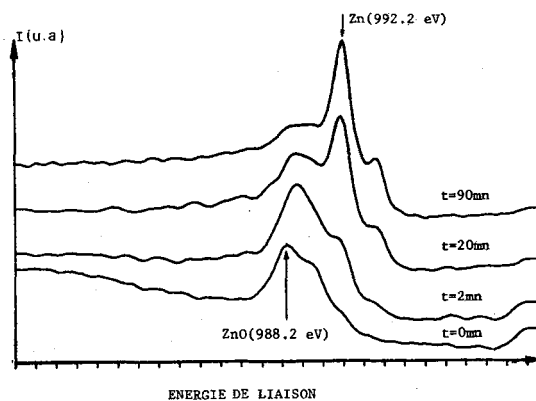


Fig. 3 - ESCA - Evolution des pics Auger du Zn en fonction du temps d'érosion. La proportion ZnO/Zn décroît progressivement.

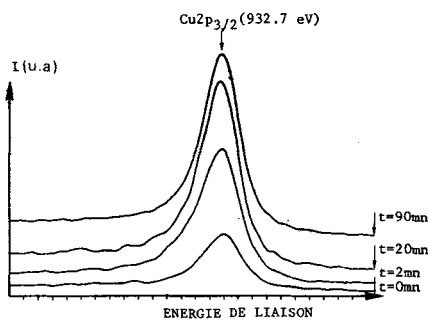


Fig. 4 - ESCA - Evolution du pic $Cu2p_{3/2}$ en fonction du temps d'érosion. L'absence de satellite prouve la non existence de CuO.

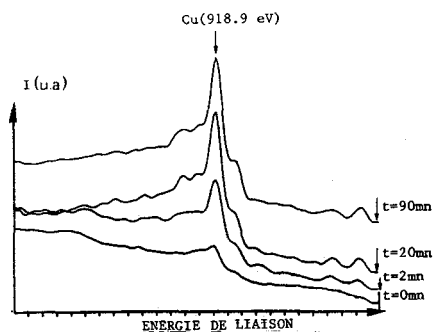


Fig. 5. ESCA - Evolution des pics Auger de Cu en fonction du temps d'érosion. L'absence de décalage en énergie prouve l'absence de Cu₂O.

La figure 6 montre un cliché typique obtenu par RHEED. Les anneaux correspondent soit à ZnO soit au laiton α . On ne détecte ni cuivre ni oxyde de cuivre.

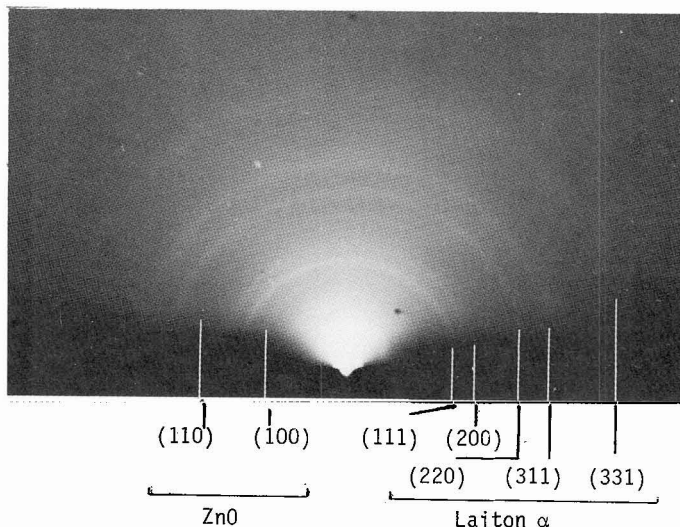


Fig. 6 - RHEED - Cliché de diffraction obtenu à 100 keV sur la même surface initiale.

IV - DISCUSSION

Etudiée en RHEED (aire d'analyse $280 \times 30 \mu\text{m}$) ou par AES (aire analysée : $\phi 50 \mu\text{m}$) la répartition de ZnO sur la surface paraît homogène. L'ESCA (aire analysée $\sim 5 \text{mm}^2$) montre la présence d'un très faible signal Zn qui prouve que le taux de recouvrement de la surface en ZnO est légèrement inférieur à 1.

Des images en Zn^+ et O^+ effectuées par spectroscopie de masse au microanalyseur ionique (aire analysée : $\phi 250 \mu\text{m}$; résolution spatiale : $1 \mu\text{m}$) montrent qu'après une érosion d'environ 5 nm, il reste encore un peu de ZnO réparti en un petit nombre d'îlots ne couvrant au total que 3% de la surface.

De la quasi homogénéité du film de ZnO, on peut déduire que le laiton α détecté par RHEED est celui qui est sous l'oxyde. Compte-tenu de l'épaisseur du matériau concerné par les phénomènes de diffraction, et des intensités respectives des anneaux de diffraction, le film de ZnO doit avoir une épaisseur de l'ordre de 2 nm. Deux conséquences en découlent :

- on peut donc représenter la répartition des phases superficielles sur le laiton de la manière suivante : ZnO taux de recouvrement $\sim 0,95$ (dont $\sim 0,92$ d'épaisseur $\sim 2 \text{nm}$ et $0,03$ d'épaisseur supérieure à 5 nm) ; laiton α , taux de recouvrement $\sim 0,05$.

- les profils AES montrent que la vitesse d'érosion de ZnO est une fois et demie celle du laiton 70/30 dans nos conditions d'érosion.

En ce qui concerne le laiton α la distance entre plans (111) que nous mesurons est de $0,214 \pm 0,001 \text{nm}$. Comme elle varie linéairement avec la teneur en zinc (loi de Vegard), celle-ci peut donc être déterminée à partir des seules données structurales. On trouve $30 \pm 3,5\%$ en poids, c'est-à-dire $29 \pm 3,4\%$ atomique. On ne détecte donc pas de surconcentration en cuivre à l'interface ZnO/laiton, ce qui est confirmé par les profils de la figure 2.

V - INFLUENCE DU FROTTEMENT

Pour observer l'effet de frottement sur la composition superficielle, on étire l'échantillon entre des outils, selon une technique décrite ailleurs /12/. Le niveau des contraintes est imposé par l'obtention d'une faible déformation plastique ($\epsilon \sim 10^{-2}$). Le frottement est celui de l'outil sur la surface. Les conditions mécaniques de ce type de contact sont relativement bien connues /12/.

Huit passes identiques sont réalisées sur le même échantillon, au même endroit, mais sur des aires décroissant chaque fois. On peut ainsi examiner sur le même échantillon l'effet de chaque incrément de frottement.

Au fur et à mesure que le nombre d'étirages croît, le coefficient de frottement de Coulomb décroît (de 0,23 à 0,17). Simultanément, on voit disparaître en RHEED les anneaux de diffraction correspondant à ZnO tandis que se renforcent ceux du laiton α .

La détection de ZnO, qui se faisait sur l'ensemble de la surface de l'échantillon ne se fait plus que sur des plages discrètes, dont le nombre décroît lorsque croît le nombre d'étirages. L'oxyde ZnO disparaît, on ne voit plus alors que les anneaux du laiton α .

Rappelons que /13/ avait noté la transformation sous l'influence du frottement de la phase α en phase β , dans le biphasé $\alpha + \beta$, tandis que /6/ observait la transformation inverse.

VI - CONCLUSIONS

D'emploi relativement aisée, la méthode RHEED fournit des données structurales qui se révèlent extrêmement utiles pour l'étude des films très minces.

Dans l'étude des surfaces d'alliages constituant des solutions solides, elle peut même, par application de la loi de Vegard, aider à l'étalonnage des techniques spectroscopiques d'analyse de surface.

REMERCIEMENTS

Nous remercions pour de fructueuses discussions et l'usage de leurs techniques respectives :

- MM. BLAISE (Physique du Solide, ORSAY) et PIVIN (Métallurgie Physique, ORSAY) pour le microanalyseur ionique.
- M. TRAN MINH DUC (Institut de Physique Nucléaire, LYON) pour l'ESCA.

BIBLIOGRAPHIE.

- /1/ PLUCHERY M., PELISSIER JH., 5th Intern. Congress for Electron Microscopy - Academic Press (1962) - JJ4
- /2/ WERLEN-RUZE B., Thèse Paris (1970)
- /3/ LAERMANS C., MICHIELS L. and DE BOCK A., Thin solid films, 15 (1973) 317
- /4/ BETHE K., Ann. Phys. 5 (1930) 325
- /5/ STORP S., HOLM R., Proc. 7th Intern. Vac. Congr. and 3rd Intern. Conf. Solid surfaces (Vienna 1977) 2255.
- /6/ HAEMERS G., MOLLET J., J. of Elastomers and Plastics 10 (1978) 241
- /7/ VAN OOIJ., Wire Journal 11, 8 (1978) 40
- /8/ BARR T.L., HACKERBERG. J., Appl. Sci., 10 (1982) 523
- /9/ MAROIE S., VERBIST J.J., HAEMERS G., les couches minces-Survimet 78 (1978) 107
- /10/ MAROIE S., Thèse d'Etat (1982) Namur. Facultés Universitaires Notre Dame de la Paix.
- /11/ PALMBERG P.N. and al. "Handbook of Auger Electron Spectroscopy". Physical Electronics Ind. Ed. 2è ed. (1976)
- /12/ DELAMARE F., AYACHE G., et QUANTIN J.C., Mém. Et. Sci. Rev. Met. 6 (1983) 303
- /13/ JAHANMIR S., Wear, 58 (1980) 387.