Microanalyseur ionique

Georges Slodzian

► To cite this version:

Georges Slodzian. Microanalyseur ionique. Revue de Physique Appliquée, 1968, 3 (4), pp.360-364.
10.1051/rphysap:0196800304036001 . jpa-00242873

HAL Id: jpa-00242873

<https://hal.science/jpa-00242873>

Submitted on 1 Jan 1968

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.

MICROANALYSEUR IONIQUE

Par GEORGES SLODZIAN,

Laboratoire de Physique des Solides associé au C.N.R.S., Bâtiment 210, Faculté des Sciences d'Orsay, Essonne.

Résumé. — La méthode d'analyse locale décrite ci-dessous repose sur le phénomène d'émission d'ions caractéristiques arrachés à une cible solide par le bombardement d'un faisceau de particules de quelques kiloélectron-volts d'énergie. On peut soit obtenir directement des images de distribution avec une résolution d'un micron, soit, en pulvérisant graduellement l'objet, l'analyser tranche par tranche avec une résolution en profondeur de l'ordre de 100 Å. Tous les éléments peuvent être analysés.

Abstract. — Here we describe a method of local analysis based on the emission of characteristic ions ejected from a solid sample bombarded by an ion beam of a few keV. It is possible either to get a distribution image of one micron resolution or to perform an analysis in depth with a resolution of 100 Å by a gradual sputtering of the sample. All the elements can be analysed.

I. Introduction. — L'impact d'un faisceau d'ions de quelques kiloélectron-volts d'énergie provoque la pulvérisation de la cible qu'il frappe et les atomes arrachés sont en partie ionisés au cours du processus d'éjection. Ces ions, dits secondaires, sont caractéristiques des éléments présents à la surface de l'objet et peuvent par suite être utilisés pour l'analyse des échantillons solides, après leur identification au spectrographe de masse. L'intérêt de l'émission ionique secondaire réside dans le fait qu'elle permet une analyse locale sur des échantillons massifs. La localisation de l'analyse peut s'obtenir de plusieurs manières :

Au fur et à mesure que la pulvérisation progresse, des régions situées à des profondeurs croissantes à partir de la surface initiale sont mises à nu et analysées. L'épaisseur de la tranche superficielle dans laquelle le bombardement primaire peut provoquer des perturbations étant ici inférieure à une centaine d'angströms, on peut escompter une résolution en profondeur du même ordre de grandeur.

Par des techniques propres à l'optique corpusculaire, on peut faire converger les ions caractéristiques en une image agrandie de la surface de l'objet. La spectrographie de masse intervient ensuite pour décomposer l'image globale en autant d'images qu'il y a d'éléments ou d'isotopes d'un même élément. La résolution obtenue est de l'ordre du micron [1, 2, 3].

Enfin, en concentrant le faisceau de bombardement en un spot de faibles dimensions sur l'objet (2 μ de diamètre dans les meilleures réalisations [4]), on limite la zone analysée à l'aire bombardée. On est alors en présence d'un appareil qui est le pendant, en spectrographie de masse, de la microsonde Castaing [4].

Nous examinerons plus particulièrement les deux premières possibilités.

II. Analyse en profondeur à haute résolution. — L'analyse par pulvérisation graduelle est surtout intéressante pour l'étude d'échantillons présentant des

variations de concentration suivant une direction perpendiculaire à la surface. Elle semble tout indiquée pour la détermination de la composition des couches superficielles comme les couches d'oxydation ou le relevé des courbes de diffusion.

Soit à déterminer, par exemple, le profil de diffusion d'un élément M. Si l'on admet la proportionnalité du courant $I(M^+)$ des ions caractéristiques M^+ avec la concentration de M, la mesure de $I(M^+)$ tout au long de la pulvérisation donnera la variation de la concentration de M avec la profondeur. En fait, c'est la variation de $I(M^+)$ en fonction du temps que l'on enregistre directement et comme on opère à densité de bombardement constante, il suffit de mesurer la vitesse de pénétration (épaisseur de matière pulvérisée par seconde) pour obtenir la variation de $I(M^+)$ avec la profondeur.

Notons que si l'on veut que les tranches de matière successivement analysées restent parallèles à la surface initiale, il faut non seulement que le faisceau de bombardement ait une densité uniforme mais aussi que la vitesse de pulvérisation ne varie pas d'un endroit à l'autre de la surface bombardée. Or, s'il est assez facile de réaliser la première condition, la seconde n'est remplie en toute rigueur que pour des échantillons monocristallins, car la vitesse de pulvérisation dépend en général de l'orientation relative de la direction du faisceau incident et du réseau cristallin.

Cette méthode a été appliquée à l'étude de l'interdiffusion du gallium, du germanium et de l'arsenic sur des échantillons composés par une couche de germanium déposée en épitaxie sur monocristal d'arséniure de gallium [6]. Pour effectuer ce dépôt, le substrat d'arséniure de gallium est d'abord chauffé sous ultravide et ensuite, pendant tout le temps que dure l'évaporation du germanium, maintenu à une température de 550 °C. On peut alors montrer que, dans la jonction Ge-GaAs préparée dans ces conditions, il y a interdiffusion des trois éléments en présence sur une épaisseur de plusieurs centaines d'angströms. De plus, il est facile de vérifier que le préchauffage de l'arséniure entraîne un appauvrissement en arsenic dans la région voisine de la surface.

Les problèmes relatifs à l'autodiffusion peuvent naturellement être abordés de la même manière. Nous avons, en particulier, étudié l'autodiffusion de l'oxygène dans l'oxyde d'uranium UO_2 [7]. Les échantillons sont préparés de la manière suivante : on dépose l'oxyde enrichi en oxygène ^{18}O sur l'oxyde naturel et, après diffusion à haute température, on examine des coupes faites à différentes profondeurs par abrasion mécanique; il suffit alors de mesurer les courants d'ions $^{16}O^-$ et $^{18}O^-$ sur les différentes coupes pour en déduire la courbe de diffusion. De plus, pour chacun des échantillons examinés, on peut enregistrer les variations de $I(^{16}O^-)$ et $I(^{18}O^-)$ en fonction de la profondeur et déterminer un « profil local » de diffusion qui doit naturellement coïncider avec le profil d'ensemble

FIG. 1. — Profil d'autodiffusion d'oxygène dans UO_2 :
 □ mesures effectuées à des niveaux déterminés par abrasion mécanique.
 — profil « local » obtenu par pulvérisation graduelle.

obtenu précédemment. C'est ce que montre la figure 1 où l'on a porté en ordonnée avec une échelle logarithmique la quantité $C_x - C_\infty$ et en abscisse le carré des profondeurs de diffusion; C_x est la concentration relative d'oxygène ^{18}O à la profondeur x ,

$$C_x = I(^{18}O^-) / (I(^{16}O^-) + I(^{18}O^-))$$

et C_∞ la concentration relative sur l'oxyde naturel. Il convient toutefois d'indiquer ici que les échantillons utilisés sont en général des poudres frittées dont les grains ont en moyenne une vingtaine de microns et que l'érosion de chaque grain peut se faire avec une vitesse différente. Par conséquent, on ne peut définir à chaque instant qu'une profondeur moyenne, les écarts autour de cette profondeur allant en s'amplifiant à mesure que le front de pulvérisation progresse. Toutefois, comme le courant d'ions O^- recueilli provient de l'émission d'une centaine de grains, le profil local obtenu est le résultat d'une moyenne qui coïncidera d'ailleurs d'autant mieux avec le profil d'ensemble que le gradient de concentration sera plus faible.

III. Images de distribution. — Les ions caractéristiques issus de l'objet sont accélérés et focalisés en une image agrandie de la surface au moyen d'une lentille électrostatique à émission. Les trajectoires suivies par les ions sont indépendantes du rapport de leur charge à leur masse, aussi, quelle que soit leur nature, vont-ils converger en une même image. Cette image globale contient en superposition les images élémentaires correspondant à chacun des éléments présents dans la surface de l'objet; elle représente en quelque sorte une tranche superficielle de l'échantillon. Un prisme magnétique décompose l'image globale en ses images

élémentaires qui donnent chacune la carte de distribution d'un élément [1, 2, 3].

Le prisme magnétique, simplement constitué par un secteur à induction uniforme, donne une image réelle de la pupille de sortie de la lentille à émission ou « cross-over ». Les ions de masses différentes tournent sous l'action de l'induction magnétique suivant des cercles de rayons différents et viennent converger en des « cross-over » images séparées. Une fente placée au niveau de l'un de ces « cross-over » images permet d'isoler les ions d'un type donné. En modifiant l'excitation du prisme magnétique, on peut, tout comme dans un spectrographe de masse, faire défiler devant une même fente les ions de types différents et choisir ainsi l'élément dont on veut connaître la distribution. Toutefois, on a pris ici des précautions particulières pour éviter que la déflexion magnétique n'altère la qualité optique des images filtrées. Ces dernières sont ensuite converties en images électroniques qu'on peut observer sur un écran fluorescent ou enregistrer sur un film photographique d'une manière bien plus commode qu'on ne le ferait avec les images ioniques elles-mêmes. Le schéma de principe d'un montage possible est donné sur la figure 2.

Notons encore qu'il est possible d'isoler l'émission provenant d'une petite région de l'objet en prélevant,

FIG. 2. — a) électrode d'accélération au potentiel de la masse ; b) objet porté à un potentiel positif ; c) cross-over de la lentille à émission ; c') cross-over image ; d) faisceau d'ions de bombardement ; e) électrodes de focalisation ; f) diaphragme de contraste ; g) prisme magnétique ; h) correcteur d'astigmatisme ; i) fente de sélection ; j) lentille de projection ; k) écran fluorescent.

au niveau de l'image ionique (ou au niveau de l'image électronique au moyen d'un trou pratiqué dans l'écran fluorescent) [8], les particules qui vont former l'image de cette région de l'objet.

D'autre part, il convient d'indiquer que les atomes arrachés à l'objet peuvent rebondir sur l'électrode d'accélération des ions secondaires et se déposer à la surface de l'échantillon. La quantité de matière ainsi redéposée constitue une très faible fraction de la matière arrachée à l'objet. Néanmoins, lorsqu'on veut mesurer dans un précipité des traces d'un élément constituant principal de la matrice, le redépôt de cet élément sur le précipité peut être gênant. On pourrait remédier à cet inconvénient en concentrant le faisceau de bombardement sur la zone à analyser pendant la durée de la mesure.

L'utilisation de l'appareil est analogue à celle d'un microscope à émission ; les objets sont polis comme pour un examen métallographique et l'observation des images de distribution se fait directement sans qu'il soit nécessaire d'attendre qu'elles s'inscrivent sur l'écran d'un oscilloscope comme c'est le cas avec les appareils à balayage (sonde électronique, sonde ionique). Quand on veut changer de région d'observation, il suffit de déplacer l'objet sous le faisceau de bombardement et il est aisé de passer d'un élément à l'autre en jouant sur l'excitation du prisme magnétique.

Les micrographies de la figure 3 ont été prises

FIG. 3. — Images de distribution obtenues sur un alliage Al-Mg-Si brut de fonderie ; champ imagé 200 μ .

sur un alliage AlMgSi brut de fonderie ; elles donnent respectivement les images de distribution des éléments ^{24}Mg , ^{27}Al et ^{28}Si . On distingue par exemple des précipités qui apparaissent en noir dans la distri-

bution de l'aluminium et en clair sur les distributions de magnésium et de silicium : il s'agit de précipités de Mg_2Si . On distingue encore une plaquette de silicium pur dont l'image apparaît en clair dans la distribution du silicium et en noir sur les distributions de magnésium et d'aluminium.

Lorsqu'on examine des échantillons minéralogiques qui sont en général isolants, on doit déposer par évaporation sous vide une grille métallique afin d'assurer l'évacuation des charges et de rendre équipotentielle la surface de l'objet. Les micrographies de la figure 4

FIG. 4. — Images de distribution obtenues sur un granit champ imagé 200 μ .

donnent les distributions respectives des éléments 7Li , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{28}Si , ^{39}K et ^{40}Ca obtenues sur un échantillon de granit. Dans la distribution de l'aluminium, on remarquera l'image d'un carreau de la grille évaporée sur l'objet.

Enfin, on peut également obtenir des images de distribution au moyen d'ions négatifs caractéristiques émis par des éléments électronégatifs tels que l'oxygène, le soufre ou les halogènes.

IV. Conditions d'analyse. — Si l'on se rapporte aux exemples précédents, on voit que les images de distribution sont analogues à celles que l'on obtiendrait par balayage avec une microsonde électronique. L'analyse par émission ionique présente néanmoins quelques avantages, notamment la rapidité d'observation, la sensibilité dans la détection des éléments en faible concentration et la possibilité d'analyser des éléments tels que l'hydrogène, le lithium et le béryllium inaccessibles à la sonde. De plus, on peut espérer améliorer la limite de résolution en l'abaissant au-dessous d'un micron.

En revanche, l'analyse quantitative est rendue délicate par le fait que l'émission d'ions caractéristiques obéit à des lois moins simples et moins bien connues que celles de l'émission de raies X. Une des raisons en est que plusieurs mécanismes peuvent se superposer

dans le processus de formation des ions. On a pu, par exemple, mettre en évidence deux phénomènes aussi différents que les mécanismes d'émission « cinétique » et d'émission « chimique » [9, 10, 11].

Le processus « cinétique » se produit dans une cible métallique lorsqu'un choc sur un atome du réseau cristallin est assez violent pour arracher un ou plusieurs électrons d'une couche interne de l'atome frappé. Les électrons de conduction viennent écranter l'ionisation supplémentaire ainsi produite, mais l'état métastable (constitué par cette ionisation écranter) peut avoir une durée de vie suffisante pour que la particule heurtée, malgré le ralentissement dû aux chocs successifs sur le réseau cristallin, ait le temps de sortir de la cible. Bien que l'atome sorte neutre, un ou plusieurs électrons manquent sur une couche électronique profonde, de sorte qu'il peut encore s'ioniser par désexcitation Auger. Notons aussi que la structure électronique particulière de chaque atome peut intervenir pour compliquer encore les phénomènes [12].

Le processus chimique dépend de la nature des liaisons qui unissent les éléments composant l'échantillon. Dans les oxydes, par exemple, la rupture des liaisons de caractère ionique donne principalement des ions oxygène négatifs O^- et des ions métalliques positifs M^+ . Le taux d'ionisation τ , rapport du nombre d'ions produits au nombre d'atomes arrachés est, différent dans les deux processus : l'émission chimique donne en général des taux très supérieurs à ceux de l'émission cinétique.

On conçoit alors que, dans le cas des alliages, la proportionnalité de l'émission à la concentration soit parfois une loi grossièrement approchée et qu'elle puisse devenir tout à fait inapplicable dans le cas par exemple d'un échantillon métallique contenant des inclusions d'oxydes de dimensions inférieures à la limite de résolution.

On peut toutefois chercher à tirer profit de la dépendance de l'émission vis-à-vis des liaisons chimiques en utilisant le spectre complet des ions produits au cours de la pulvérisation d'un composé; en effet, si ce spectre est caractéristique du composé pulvérisé, il permettra son identification aussi sûrement que le ferait une analyse quantitative.

En dernier lieu, il nous reste à examiner le problème de la détection des éléments en très faible concentration. Il est difficile d'indiquer avec précision quelles sont les teneurs minimales qu'on peut doser, car peu d'expériences ont été faites dans ce domaine, mais on sait néanmoins qu'il existe deux types de pollution qu'il faudra éliminer. L'une est due à l'influence du gaz résiduel et l'autre aux impuretés contenues dans le faisceau de bombardement. Lorsque, pour un élément donné, ces causes de pollution n'interviennent pas (soit parce qu'elles ont été éliminées, soit parce qu'on se trouve dans une fenêtre du spectre résiduel), on devra encore spécifier la précision que l'on désire obtenir sur l'analyse afin de déterminer la résolution spatiale que l'on pourra atteindre.

En effet, lorsqu'on pulvérise un échantillon d'élément pur, il faut arracher en moyenne $1/\tau$ atomes pour produire un ion caractéristique; lorsque cet élément est présent à la concentration atomique c , il faudra donc arracher en moyenne $1/\tau c$ atomes. Par ailleurs, si l'on veut obtenir une précision de p %, il faudra arracher un nombre d'atomes supérieur à $10^4/p^2 \tau c$ pour que les fluctuations statistiques restent inférieures à la précision demandée. Il en résulte que plus la concentration est faible, plus le volume minimum de matière qu'il est nécessaire de pulvériser est grand. En d'autres termes, même dans le cas d'un détecteur idéal qui enregistrerait l'arrivée d'ions individuels, la résolution spatiale de l'analyse dépendra de la précision désirée, de la concentration de l'élément et du taux d'ionisation.

A titre indicatif, prenons le cas d'un échantillon de germanium contenant 10^{-3} ppm de gallium. La mesure d'une telle concentration avec une précision de 5 % exigerait la pulvérisation d'un volume de matière de l'ordre de $5 \times 10^3 \mu^3$. Comme on recueille l'émission d'une région de 300 μ de diamètre, il faudrait arracher une épaisseur d'environ 700 Å.

V. Conclusion. — L'analyse par émission ionique secondaire est une méthode relativement récente qui n'a jusqu'ici reçu qu'un nombre limité d'applications. Elle semble bien adaptée pour l'analyse des couches superficielles, le relevé des courbes de diffusion et même d'autodiffusion. Elle est applicable en principe à tous les éléments et sa mise en œuvre est simple et rapide, en particulier pour l'obtention d'images de distribution. De plus, on peut encore essayer d'abaisser la limite de résolution des images ioniques au-dessous d'un micron. Enfin, une fois maîtrisés les problèmes relatifs à l'émission des corps composés, elle pourra sans doute donner des renseignements utiles sur l'état des liaisons chimiques. L'analyse quantitative est d'une application qui reste souvent délicate tant que les éléments ne sont pas en faible concentration.

On devrait pouvoir appliquer utilement cette méthode à l'examen d'échantillons métallographiques, d'échantillons de minéraux naturels (où la présence de liaisons à caractère ionique confère aux éléments une forte émissivité) et peut-être même à l'étude d'échantillons biologiques pour l'analyse d'éléments minéraux comme les alcalins entre autres.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CASTAING (R.) et SLODZIAN (G.), *C. R. Acad. Sci.*, 1962, **255**, 1893.
- [2] SLODZIAN (G.), Thèse de Doctorat, *Ann. Physique*, 1964, **9**, 13.
- [3] CASTAING (R.), HENNEQUIN (J.-F.), HENRY (L.) et SLODZIAN (G.), *Focusing of charged particle*, Academic Press, New York, 1967, p. 265.
- [4] LIEBL (H.), *J. Applied Physics*, 1967, **38**, 5277.
- [5] CASTAING (R.), *Advances in Electronics*, XIII, 317, Academic Press, New York, 1960.
- [6] BAILLEUL-LANGLAIS (J.), Thèse d'Ingénieur-Docteur, Université de Paris, mars 1968.
- [7] CONTAMIN (P.) et SLODZIAN (G.), *C. R. Acad. Sci.*, 1968, **267**, 805-808.
- [8] ROUBEROL (J. M.), GUERNET (J.), DESCHAMPS (P.), DAGNOT (J. P.) et GUYON DE LA BERGE (J. M.), XVIth Annual Conference on Mass Spectrometry on Allied Topics, Pittsburgh, 1968.
- [9] HENNEQUIN (J.-F.) et SLODZIAN (G.), *C. R. Acad. Sci.*, 1966, **263**, série B, 1246.
- [10] HENNEQUIN (J.-F.), Thèse de Doctorat d'État, Orsay, juillet 1968; *J. Physique*, 1968, **29**, 655 et 957.
- [11] JOYES (P.), Thèse de Doctorat d'État, Orsay, juillet 1968; *J. Physique*, 1968, **29**, 774; *J. Physique* (à paraître).
- [12] BLAISE (J.) et SLODZIAN (G.), *C. R. Acad. Sci.*, 1968, **25**, 1525 B.