

Analyses quantitatives par SIMS dans le mode secondaire négatif :

Patrick Philipp

▶ **To cite this version:**

Patrick Philipp. Analyses quantitatives par SIMS dans le mode secondaire négatif :. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2005. Français. NNT : 2005INPL077N . tel-01752516

HAL Id: tel-01752516
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752516

Submitted on 29 Mar 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.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Institut National Polytechnique de Lorraine
Ecole des Mines de Nancy – Laboratoire de Physique des Matériaux
Centre de Recherche Public Gabriel Lippmann – Laboratoire d'Analyse des Matériaux
Ecole doctorale EMMA

THESE

présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INPL

Spécialité: Science et Ingénierie des Matériaux

par

Patrick Philipp

Analyses quantitatives par SIMS dans le mode secondaire négatif

Soutenue publiquement le 25 octobre 2005

Membres du jury:

Rapporteurs :	Prof. L. Houssiau (Université de Namur) Dr M. Schuhmacher (Cameca)
Examinateur :	Prof. G. Borchardt (TU Clausthal-Zellerfeld)
Invités :	Prof. S. Scherrer (Ecole des Mines de Nancy) Dr. T. Wirtz (CRP - Gabriel Lippmann)
Directeurs de thèse :	Prof. H.-N. Migeon (CRP - Gabriel Lippmann) Prof. H. Scherrer (Ecole des Mines de Nancy)

Remerciements

Ce travail de thèse à été réalisé au sein du Laboratoire d'Analyse des Matériaux du Centre de Recherche Public – Gabriel Lippmann à Luxembourg. Pour cela, je tiens à remercier le directeur du laboratoire, Monsieur Henri-Nöel Migeon, de m'avoir accueilli ainsi, que toute l'équipe dont l'aide m'a été précieuse au cours de ces trois années.

Je tiens également à remercier Messieurs Hubert Scherrer et Stanislas Scherrer, professeurs à l'Ecole des Mines à Nancy, pour avoir suivi ce travail de thèse et m'avoir donné de précieux conseils.

J'exprime ma reconnaisse à Prof. G. Borchardt, professeur à la Technische Universität Clausthal-Zellerfeld, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury et pour avoir jugé ce travail. J'exprime également ma reconnaissance à Monsieur Laurent Houssiau, professeur aux Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix de Namur, et Monsieur Michel Schuhmacher de Cameca qui ont été les rapporteurs de cette thèse.

Un grand merci également à Tom Wirtz pour avoir encadré ce travail de thèse et de m'avoir fait découvrir le monde de la spectrométrie de Masse des Ions secondaires (SIMS) ainsi, qu'à Sylvain Weber pour m'avoir envoyé les articles scientifiques.

Ce travail de thèse a été financé par le Ministère de la Culture, de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche du Luxembourg par l'intermédiaire d'une Bourse Formation Recherche.

Sommaire

INTRODUCTION 11

CHAPITRE 1 LA TECHNIQUE SIMS 15

1.1. INTRODUCTION 15
1.1.1. Principe de la technique SIMS 15
1.1.2. Historique 16
1.1.3. Domaines d'application de la technique SIMS 17
1.1.4. Avantages de la technique SIMS. 18
1.1.5. Inconvénients de la technique SIMS 19
1.2. LES SOURCES IONIQUES 20
1.3. LE BOMBARDEMENT IONIQUE 21
1.3.1. Les interactions ions – atomes de la cible 21
1.3.2. Phénomènes induits par l'irradiation ionique 23
1.3.3. Influence de la nature de l'ion primaire 23
1.3.4. Influence du substrat 24
1.3.5. Influence de l'énergie d'impact de l'ion primaire 26
1.3.6. Influence de l'angle d'incidence de l'ion primaire 26
1.3.7. Caractéristiques des particules émises 28
1.3.8. Le régime transitoire 31
1.4. LES SPECTROMÈTRES DE MASSE 32
1.5. DÉTECTEURS 33
1.6. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 34

CHAPITRE 2 LES IONS NÉGATIFS M^- 41

2.1. INTRODUCTION 41
2.1.1. Les ions secondaires positifs M^+ 41
2.1.2. Les ions secondaires positifs MCs_x^+ 41
2.1.3. Les ions secondaires négatifs M^- 42
2.2. MÉCANISMES DE FORMATION DES IONS 43
2.2.1. Modèle à effet tunnel électronique 43
2.2.2. Modèle de rupture de liaisons 46
2.3. DÉPÔT DE CS° 47
2.3.1. Introduction 47
2.3.2. Etude sur le dépôt de métaux alcalins 48
2.4. INFLUENCE D'UN DÉPÔT DE CS SUR LA PROBABILITÉ D'IONISATION 50
2.5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 51

CHAPITRE 3 LA MACHINE CMS 53

3.1. INTRODUCTION 53
3.2. LES SOURCES IONIQUES 56

3.2.1. Le canon Cs^+ *56*
3.2.2. Le canon Ga^+ *57*
3.3. Evaporateur de Cs° 58
3.3.1. Description de l'évaporateur *58*
3.3.2. Caractéristiques de l'évaporateur *60*
3.3.3. Obturateur pour l'évaporateur de Cs° *61*
3.4. Chambre d'analyse et manipulateur 66
3.5. Spectromètre de masse 67
3.6. Détecteurs 69
3.7. Résumé des conditions expérimentales 70
3.8. Références bibliographiques 71

CHAPITRE 4 BOMBARDEMENT X^+/DÉPÔT DE CS° 73

4.1. Introduction 73
4.2. Définitions 74
4.2.1. Le rendement de pulvérisation *74*
4.2.2. L'intensité du signal secondaire négatif M^- *74*
4.2.3. Le rendement utile *75*
4.2.4. Les paramètres caractéristiques de la concentration surfacique en Cs *76*
4.3. Les incertitudes expérimentales 83
4.4. Conditions expérimentales 85
4.5. Bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° 87
4.5.1. Introduction *87*
4.5.2. Résultats pour Si *87*
4.5.3. Résultats pour InP *94*
4.5.4. Résultats pour Al *95*
4.5.5. Résultats pour Ni *96*
4.5.6. Résultats pour GaAs *97*
4.5.7. Comparaisons des différents éléments *98*
4.6. Bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° 100
4.6.1. Introduction *100*
4.6.2. Résultats pour Si *100*
4.6.3. Résultats pour GaAs *104*
4.6.4. Résultats pour InP *105*
4.6.5. Résultats pour Al *106*
4.6.6. Résultats pour Ni *107*
4.6.7. Comparaisons des différents éléments *108*
4.7. Comparaisons et conclusions 110
4.8. Références bibliographiques 112

CHAPITRE 5 SIMULATIONS AVEC TRIDYN 113

5.1. Introduction 113
5.2. Conditions des simulations 114

5.3. PHÉNOMÈNES INDUITS PAR BOMBARDEMENT IONIQUE ET DÉPÔT DE Cs° 114
5.3.1. Implantation et mélange atomique 114
5.3.2. Influence de la composition des particules incidentes sur le rendement de pulvérisation 118
5.4. SIMULATION DES CONCENTRATIONS SURFACIQUES EN Cs 121
5.4.1. Substrat de Si 121
5.4.2. Bombardement Cs^+/Cs° sur GaAs 123
5.4.3. Substrats de InP, Al et Ni 125
5.5. CONCLUSIONS 129
5.6. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 131

CHAPITRE 6 COMPARAISON DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX AVEC LES SIMULATIONS 133

6.1. INTRODUCTION 133
6.2. CORRÉLATION ENTRE RENDEMENT UTILE ET CONCENTRATION SURFACIQUE EN CÉSIUM 134
6.2.1. Introduction 134
6.2.2. Résultats pour Si 135
6.2.3. Résultats pour les autres éléments 136
6.3. EVOLUTION DU RENDEMENT UTILE AVEC LA CONCENTRATION SURFACIQUE EN Cs 138
6.3.1. Introduction 138
6.3.2. Résultats pour Si 138
6.3.3. Résultats pour GaAs 140
6.3.4. Résultats pour InP 141
6.3.5. Résultats pour Al 143
6.3.6. Résultats pour Ni 145
6.4. CONCLUSIONS 146

CHAPITRE 7 VARIATION DU TRAVAIL DE SORTIE ÉLECTRONIQUE EN FONCTION DE C_{cs} . 149

7.1. INTRODUCTION 149
7.2. PRINCIPE DES EXPÉRIENCES 150
7.3. DÉCALAGES DES DISTRIBUTIONS ÉNERGÉTIQUES AVEC τ ET T 151
7.3.1. Bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° 151
7.3.2. Bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° 154
7.4. VARIATION DU TRAVAIL DE SORTIE ÉLECTRONIQUE AVEC LES PARAMÈTRES τ ET T 157
7.4.1. Bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° 157
7.4.2. Bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° 158
7.4.3. Comparaison des résultats 159
7.5. VARIATION DU TRAVAIL DE SORTIE ÉLECTRONIQUE AVEC LA CONCENTRATION SURFACIQUE EN Cs 160
7.5.1. Bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° 160
7.5.2. Bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° 163
7.5.3. Comparaison avec les résultats de la littérature 166
7.6. VARIATION DES RENDEMENTS UTILES EN FONCTION DU TRAVAIL DE SORTIE ÉLECTRONIQUE RELATIF 172
7.6.1. Introduction 172

7.6.2. Bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° *172*
7.6.3. Bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° *174*
7.6.4. Comparaison des résultats *176*
7.7. Conclusions 177
7.8. Bibliographie 178

CHAPITRE 8 APPLICATIONS DE LA TECHNIQUE DÉVELOPPÉE 179

8.1. Introduction 179
8.2. Bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° appliqué à des implants 179
8.3. Bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° appliqué à l'imagerie 183
8.4. Conclusions 184
8.5. Références bibliographiques 184

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 187

ANNEXES 191

ANNEXE A DÉTAILS SUR LA TECHNIQUE SIMS 193

A.1. Les sources ioniques 193
A.1.1. Formation d'ions dans un plasma *193*
A.1.2. Source ionique à ionisation de surface *194*
A.1.3. Source ionique à émission de champ *195*
A.1.4. Formation d'ions par bombardement ionique d'une cible *196*
A.2. Le bombardement ionique 196
A.2.1. Description qualitative des interactions ions – cible *196*
A.2.2. La théorie de Sigmund *198*
A.2.3. Phénomènes induits par l'irradiation ionique *198*
A.2.4. Influence de la nature de l'ion primaire *199*
A.2.5. Influence de l'énergie d'impact de l'ion primaire *200*
A.2.6. Caractéristiques des particules émises *201*
A.3. Les spectromètres de masse 202
A.3.1. Spectromètre de masse à secteur magnétique *202*
A.3.2. Quadrupole *203*
A.3.3. Spectromètre à temps de vol *203*
A.4. Les détecteurs 204
A.4.1. La cage de Faraday *204*
A.4.2. Le multiplicateur d'électrons *205*
A.4.3. Le channeltron *205*
A.4.4. La galette à microcanaux *206*
A.5. Références bibliographiques 208

ANNEXE B AMÉLIORATION DE LA RÉSOLUTION EN PROFONDEUR 209

B.1. La résolution en profondeur 209
B.2. Le développement de rugosité 209

B.2.1. Etudes expérimentales *209*
B.2.2. Modèles théoriques *213*
B.3. TECHNIQUES RÉDUISANT LA RUGOSITÉ 216
B.3.1. Les portes-échantillons tournant *216*
B.3.2. Le canon ionique à basse énergie *218*
B.3.3. Le bombardement à clusters ioniques *218*
B.4. CONCLUSIONS 227
B.5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 227

ANNEXE C DÉPÔT DE CÉSIUM NEUTRE 235

C.1. INTRODUCTION 235
C.2. ISOLATION ET PROPRIÉTÉS 235
C.3. ETUDES SUR LE DÉPÔT DE MÉTAUX ALCALINS 236
C.3.1. Nature des liaisons *236*
C.3.2. Les sites d'adsorption *237*
C.3.3. Variation du coefficient d'adsorption *238*
C.3.4. Adsorption sur les oxydes *238*
C.3.5. Influence sur les réactions chimiques *238*
C.4. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 240

ANNEXE D FORMATIONS DE PLATEAUX SOUS IRRADIATION X^+ / CS° 241

D.1. INTRODUCTION 241
D.2. ETUDES EXPÉRIMENTALES 242
D.2.1. Evolution des plateaux en fonction du temps *242*
D.2.2. Evolution de la formation des plateaux en fonction de τ *249*
D.2.3. Evolution des plateaux suivant la nature de l'ion primaire *250*
D.3. CONCLUSIONS 252
D.4. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 253

ANNEXE E LE POTENTIEL DE TRIDYN 255

E.1. LES MÉTHODES DE SIMULATION NUMÉRIQUE 255
E.1.1. Les simulations de dynamique moléculaire *255*
E.1.2. Les simulations par la méthode de Monte Carlo *255*
E.2. INFORMATIONS OBTENUES AVEC TRIDYN 257
E.2.1. Introduction *257*
E.2.2. Résultats *258*
E.3. CONCLUSIONS 261
E.4. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES : 262

Introduction

La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) est une technique d'analyse qui est particulièrement bien adaptée aux analyses de surfaces et des échantillons multicouches. Les principaux domaines d'application sont les semi-conducteurs, les verres, les composites, les alliages métalliques, les polymères et plus récemment les sciences de la vie. La technique SIMS présente une excellente sensibilité qui permet de détecter des concentrations de l'ordre du ppb et une bonne dynamique qui couvre plusieurs ordres de concentrations. De ce fait, aussi bien des éléments de la matrice que des traces peuvent être détectés.

A part ces avantages, le SIMS présente un inconvénient considérable : l'effet de matrice. Cet effet est lié à la nature de cette technique d'analyse. Une cible est irradiée par un faisceau d'ions primaires afin de pulvériser de la matière. De cette matière éjectée, seulement les particules ionisées (ions secondaires) sont analysées dans le spectromètre de masse. Or, la probabilité d'ionisation des particules éjectées dépend de la structure électronique et donc de la composition chimique du substrat. Ceci constitue l'effet de matrice. Ainsi la sensibilité des analyses dépend de la nature du substrat et à priori elle n'est pas connue. Par conséquent, ce phénomène complique considérablement la quantification.

Afin de remédier à ce problème, la CMS (Cation Mass Spectrometer) a été développée au sein du laboratoire. Dans un premier temps, la quantification des ions positifs par l'analyse des clusters MCs_x^+ a été mise en place. L'optimisation de cette technique d'analyse est seulement possible avec un contrôle exact de la concentration surfacique en césium. Or, pour les instruments standards, la concentration en césium est déterminée par les conditions de bombardement primaire qui sont fixes ou peu variables pour un instrument donné. A cet effet, un évaporateur de césium neutre a été développé. Il sert à contrôler la concentration surfacique en césium et le

bombardement peut être réalisé par n'importe quel type d'ions primaires. Le contrôle de la concentration en césium est découplé de l'irradiation ionique.

L'analyse par des clusters MCs_x^+ est surtout intéressante pour des éléments électropositifs, les éléments électronégatifs étant surtout étudiés sous forme d'ions secondaires négatifs M^-. L'optimisation de cette technique d'analyse constitue le sujet de cette thèse. Le premier chapitre donne une description générale de la technique SIMS. Le deuxième chapitre se focalise sur la formation des ions secondaires négatifs M^-, présente les modèles théoriques adéquats et explique l'influence du dépôt de césium sur les mécanismes de formation des ions. Le troisième chapitre décrit la machine CMS ainsi que les conditions expérimentales utilisées.

La partie expérimentale est développée dans le chapitre 4. L'évolution de la sensibilité des analyses en fonction de la concentration surfacique en césium y sera abordée. L'évolution du rendement de pulvérisation et de l'intensité des signaux secondaires est comparée à celle de la sensibilité. De ce fait, l'effet du dépôt de césium neutre sur les différentes grandeurs peut être déterminé.

Dans le chapitre 5, la concentration surfacique en césium est simulée en fonction des différentes conditions de bombardement ionique. Une meilleure compréhension du mélange atomique et de la variation du rendement de pulvérisation est ainsi obtenue. En parallèle, l'influence du mélange atomique sur les différents mécanismes peut être déterminée. Le sixième chapitre permet la comparaison des résultats des simulations avec l'évolution de la sensibilité, la vérification du modèle théorique, et enfin, à la détection des anomalies entre les résultats des expériences et des simulations.

Dans le chapitre 7, la distribution énergétique des ions secondaires est mesurée en fonction de la concentration surfacique en césium. La variation de la distribution donne accès à la variation du niveau de Fermi et fournit une vérification expérimentale du modèle théorique. Les résultats du chapitre 6 sont ainsi soutenus et complétés.

Pour finir, des exemples d'applications de la nouvelle technique sont présentés dans le chapitre 8. Ils regroupent des applications de profils en profondeur et d'imagerie ionique. De cette façon, l'utilité de cette technique pour les analyses

d'échantillons standards est démontrée. En plus, ces analyses définissent clairement les domaines d'application de cette technique.

Chapitre 1
La Technique SIMS

1.1. Introduction

1.1.1. Principe de la technique SIMS

La technique SIMS est une technique d'analyse de surface qui présente une excellente sensibilité et dynamique, ainsi qu'une bonne résolution latérale ou en profondeur suivant l'application envisagée [1.1, 1.2]. Elle est basée sur le bombardement ionique d'une cible par des ions primaires (sonde microscopique) et l'analyse consécutive des ions secondaires pulvérisés [1.3, 1.4]. Les ions primaires sont émis par une source ionique avant d'être accélérés vers l'échantillon à analyser. Au niveau de l'échantillon, les interactions ions – substrat dépendent du type d'ions primaires, des conditions de bombardement et de la cible [1.5]. Ces interactions conduisent à l'endommagement de la cible et à la pulvérisation de matière. La matière éjectée est constituée d'atomes, d'ions monoatomiques et de clusters neutres et ioniques. La technique SIMS analyse les ions émis (ions secondaires) qui sont extraits vers un spectromètre de masse. Ce dernier sépare les différents ions suivant leurs masses. Finalement, l'intensité des ions secondaires est enregistrée par des détecteurs.

La technique SIMS est subdivisée en SIMS statique et en SIMS dynamique [1.1]. En SIMS statique, seulement une partie de la première monocouche est analysée. La densité d'irradiation est faible et les molécules à la surface de l'échantillon sont seulement peu fragmentées. Ainsi, cette technique donne accès à l'information moléculaire. Le SIMS dynamique utilise des densités d'irradiation beaucoup plus élevées. La vitesse de pulvérisation est nettement plus importante et la composition de la cible peut être suivie jusqu'à une profondeur de quelques μm. Par contre l'information moléculaire est détruite.

1.1.2. Historique

L'émission d'ions secondaires positifs est observée pour la première fois par Joseph J. Thomson en 1910 lors du bombardement ionique d'une surface métallique dans un tube à décharge. Le premier spectre d'ions secondaires négatifs est obtenu par Woodcock en 1931. Il bombarde NaF et CaF_2 par des ions Li^+ avec une énergie d'impact de 500eV [1.4].

Le premier instrument SIMS moderne permettant d'enregistrer des spectres à partir des métaux et des oxydes est probablement construit par Vieböck à Vienne en 1949. Malgré tout, il faut attendre le début des années 60 et les avancements dans le domaine de l'optique des particules chargées par Liebl et Herzog, pour voir des progrès importants de cette technique. Les premiers instruments construits à cette époque sont des SIMS dynamiques. En 1960, Castaing et Slodzian produisent le prototype d'une machine fonctionnant en mode microscope et utilisent un faisceau statique défocalisé. En 1967, Liebl introduit son instrument en mode microsonde. Cette machine utilise un faisceau finement focalisé qui est balayé sur la surface à analyser [1.4].

Les premiers SIMS statiques font leur apparition au début des années 70. Les premiers instruments utilisaient un quadrupole comme spectromètre, le spectromètre par temps de vol n'apparaissant seulement dans les années 80. [1.4]. Les essais pour découpler l'émission des particules secondaires et le processus d'ionisation par post-ionisation conduisent au développement de la technique SNMS. Le but est d'améliorer le caractère quantitatif de la technique SIMS. La post-ionisation des particules secondaires se fait par un plasma d'électrons ou par ionisation multi-photon induit par Laser [1.4].

A part le développement instrumental, le développement de différentes techniques d'analyse a permis de remédier à quelques désavantages de cette technique. Les ions MCs_x^+ permettent de faciliter la quantification [1.6-1.12], la rotation de l'échantillon [1.13-1.18] et le soufflage à O_2 [1.19-1.23] de diminuer la rugosité au fond du cratère et le bombardement par des clusters ioniques d'augmenter le rendement de pulvérisation de manière non linéaire [1.24-1.28]. Des essais pour obtenir des analyses quantitatives en détectant des ions secondaires négatifs M^- sont également déjà réalisés [1.29, 1.30].

Les travaux de cette thèse ayant été réalisés sur un SIMS dynamique, les parties qui suivent se limitent à cette technique. Ces études constituent la suite des travaux sur la CMS et sur les ions M^-.

1.1.3. Domaines d'application de la technique SIMS

La technique SIMS dynamique est particulièrement sensible, ce qui la rend intéressante dans le cadre d'analyses de surface_, dont en particulier le domaine de la microélectronique [1.31, 1.32].

La détection de traces à la surface de l'échantillon se fait sous forme de spectre de masse (Fig. 1.1). Les profils en profondeur [1.14, 1.33-1.35] révèlent la distribution d'un ou de plusieurs éléments en fonction de la profondeur dans l'échantillon (Fig. 1.1). Ceci peut être utilisé pour suivre des traces [1.36], pour déterminer la composition d'un échantillon ou pour vérifier l'empilement de plusieurs couches [1.37-1.39]. L'imagerie ionique permet de déterminer la répartition de plusieurs éléments à la surface d'un échantillon et de la suivre en fonction de la profondeur (Fig. 1.1). Ces trois modes peuvent être appliqués à des échantillons inorganiques [1.40, 1.41] et organiques [1.42, 1.43].

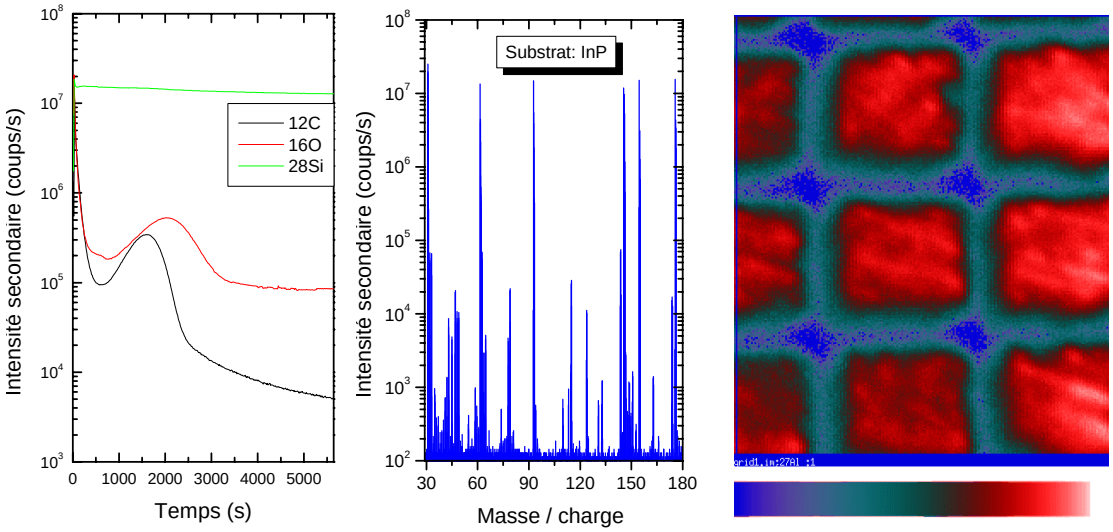


Fig. 1.1: Exemples d'applications de la technique SIMS (mode secondaire négatif) (depuis la gauche) : profil en profondeur de C et O dans Si, spectre de masse des ions secondaires réalisé sur InP et image d'une grille Al / Cu (image réalisée avec ions secondaires Al)

Des applications typiques sont la détection de contaminations à la surface d'un échantillon lors de production industrielle, l'analyse de l'empilement de multicouches dans les domaines de la microélectronique, des verres et des céramiques, l'analyse de différentes phases dans des céramiques ou des alliages métalliques, l'imagerie ionique en biologie et l'analyse de polymères.

L'optimisation de la résolution en masse donne accès à l'analyse isotopique, ce qui est particulièrement intéressant pour l'étude des roches en géologie [1.44, 1.45] et pour l'étude de processus biologiques par l'intermédiaire de molécules marquées en sciences de la vie [1.43, 1.46].

1.1.4. Avantages de la technique SIMS.

La technique SIMS présente de nombreux avantages qui sont en majeure partie dus à la flexibilité de cette technique. Le type de bombardement primaire et les conditions de bombardement primaire peuvent être choisis : le bombardement ionique à faible énergie conduit à une excellente résolution en profondeur qui peut atteindre l'ordre du nanomètre [1.18, 1.19, 1.32, 1.47, 1.48], voire même en dessous [1.49]. Le bombardement ionique avec un faisceau ionique finement focalisé mène à une bonne résolution latérale allant jusqu'à 50 nm [1.43, 1.44, 1.46].

Le SIMS présente également des avantages liés aux propriétés intrinsèques de la technique. Les traces peuvent être détectées avec une excellente sensibilité qui atteint dans le cas idéal des concentrations de l'ordre du ppb [1.36, 1.50, 1.51]. A part la sensibilité, le SIMS présente une autre propriété avantageuse : une dynamique importante qui se traduit par un suivi des concentrations sur plusieurs ordres de grandeurs. Ainsi la détection des ions secondaires ne se limite pas aux traces mais inclut également les principaux éléments du substrat.

Contrairement à la majorité des autres techniques d'analyse, le SIMS est capable de réaliser l'analyse isotopique avec une résolution en masse suffisante pour éliminer les interférences isobariques. De plus, la distribution énergétique des ions secondaires peut être enregistrée [1.52] pour fournir des informations sur la variation du travail de sortie des électrons suite au dépôt ou à

l'implantation d'un élément électropositif ou électronégatif (voir chapitre 7) [1.12, 1.53-1.57].

La simplicité de préparation des échantillons constitue un autre avantage de la technique. Le critère le plus important est une surface lisse qui est obtenue par simple polissage mécanique. Sur une surface rugueuse, les ions secondaires proviennent de profondeurs différentes et réduisent la résolution en profondeur [1.19, 1.20, 1.58, 1.59]. La taille des échantillons doit être réduite aux dimensions du porte-échantillon de la machine considérée et la surface d'un échantillon isolant doit être métallisée afin d'évacuer les charges électriques. Ces préparations sont nettement plus faciles que celles d'autres techniques d'analyse, comme par exemple en microscopie électronique à transmission où l'échantillon doit être aminci à une épaisseur très faible (≈ 200 nm).

1.1.5. Inconvénients de la technique SIMS

Même en étant bien adaptée à certaines problématiques, la technique SIMS présente des désavantages qui la rendent complexe. Ces inconvénients ont des origines diverses : la nature de l'ion primaire et les conditions du bombardement ionique, la nature et l'orientation cristallographique de la cible et l'interférence possible des masses d'ions secondaires [1.2]. L'application de la technique SIMS n'est pas nécessairement rendue impossible par ces problèmes, mais au moins compliquée.

La nature de l'ion primaire fait varier le rendement de pulvérisation et conduit à des vitesses d'érosion différentes. En particulier, les ions primaires réactifs réagissent avec certains éléments chimiques de la surface pour former des espèces volatiles et contribuent de manière significative à l'érosion. Ces espèces volatiles ne sont pas ioniques et, par conséquent, elles ne peuvent pas être détectées [1.2].

L'orientation cristallographique des grains a également une influence sur le rendement de pulvérisation. Ce dernier dépend de la densité des différentes faces et comme chaque grain d'un échantillon polycristallin a une orientation différente, le fond des cratères devient rugueux [1.5, 1.60, 1.61]. Les ions

secondaires proviennent de profondeurs différentes et la résolution en profondeur est diminuée.

La probabilité d'ionisation des ions secondaires dépend de la structure électronique de la cible. Si cette probabilité n'est pas connue pour une matrice donnée ou si la composition de la cible n'est pas homogène, la quantification devient compliquée voir même impossible. Ce phénomène constitue l'effet de matrice [1.62]. Dans certains cas, ces problèmes peuvent être résolus soit en appliquant des modèles de quantification [1.31] dans des conditions bien déterminées, soit en utilisant des standards avec une composition proche de celle de l'échantillon à analyser. L'optimisation de l'analyse des ions MCs_x^+ pour les éléments électropositifs [1.7, 1.12, 1.13] et des ions M^- pour les éléments électronégatifs permet de contourner en partie le problème de quantification [1.29, 1.30].

1.2. Les sources ioniques

Les sources ioniques sont communes à tous les types d'appareil SIMS. Elles se différencient par la méthode dont les ions sont formés, par leurs caractéristiques et par les conditions d'opération [1.63] :

- Les sources, où les ions sont formés dans un plasma, emploient des éléments présents sous forme de gaz. Ces éléments sont ionisés par bombardement d'électrons. La source duoplasmatron utilise une deuxième électrode afin de concentrer la décharge du plasma et d'obtenir une brillance plus élevée. Les ions Ar^+, Xe^+ et O_2^+ sont formés par ce type de source.

- Dans le cas de sources ioniques à ionisation de surface, la formation des ions primaires positifs se fait par adsorption d'un atome à énergie d'ionisation faible sur un métal à travail de sortie électronique élevé. Typiquement l'atome Cs est utilisé pour former des ions Cs^+. Des ions négatifs d'halogénures peuvent être créés sur des surfaces à faible travail de sortie électronique (Th, LaB_6, graphite).

- Les sources ioniques à émission de champ ont été spécialement conçues pour l'imagerie ionique. Pour assurer une brillance élevée, l'émission des ions se fait depuis une pointe recouverte d'un métal ou d'un alliage métallique à faible température de fusion. Des ions Ga^+, In^+, Au^+ ou Bi^+ peuvent être obtenus par une telle source.

- Des ions provenant du bombardement ionique d'une cible peuvent également servir de source ionique.

Une description plus détaillée des différents types de source se trouve en annexe A.

1.3. Le bombardement ionique

1.3.1. Les interactions ions – atomes de la cible

L'irradiation ionique est la base de la technique SIMS. Les interactions ions primaires – atomes de la cible sont caractérisées par la nature des ions primaires, les conditions de bombardement et la nature des atomes de la cible [1.5]. Ces paramètres déterminent les processus ayant lieu dans la cible ainsi que la pulvérisation. La sensibilité des analyses et la facilité avec laquelle elles peuvent être réalisées dépendent beaucoup du contrôle de ces paramètres.

Lorsqu'un ion pénètre dans l'échantillon, il entre en collision avec les atomes de la cible. Une partie de son énergie est perdue par excitation électronique du substrat. Une autre partie est transmise par chocs nucléaires aux atomes du substrat. Suite à une telle collision, un atome peut avoir une énergie suffisante pour quitter son site et chasser lors de collisions postérieures d'autres atomes de leur site. Si son énergie est assez élevée, il crée une nouvelle génération d'atomes en mouvement. Une sous-cascade se forme. Suite à une telle série de collisions, un atome peut se retrouver à la surface de la cible ou transmettre son énergie à un atome de la surface de l'échantillon (Fig. 1.2). Dans une étape ultérieure et, à condition que l'énergie restante soit assez élevée, l'atome en mouvement ou un atome de la surface, peut être éjecté du substrat [1.64] (voir annexe A).

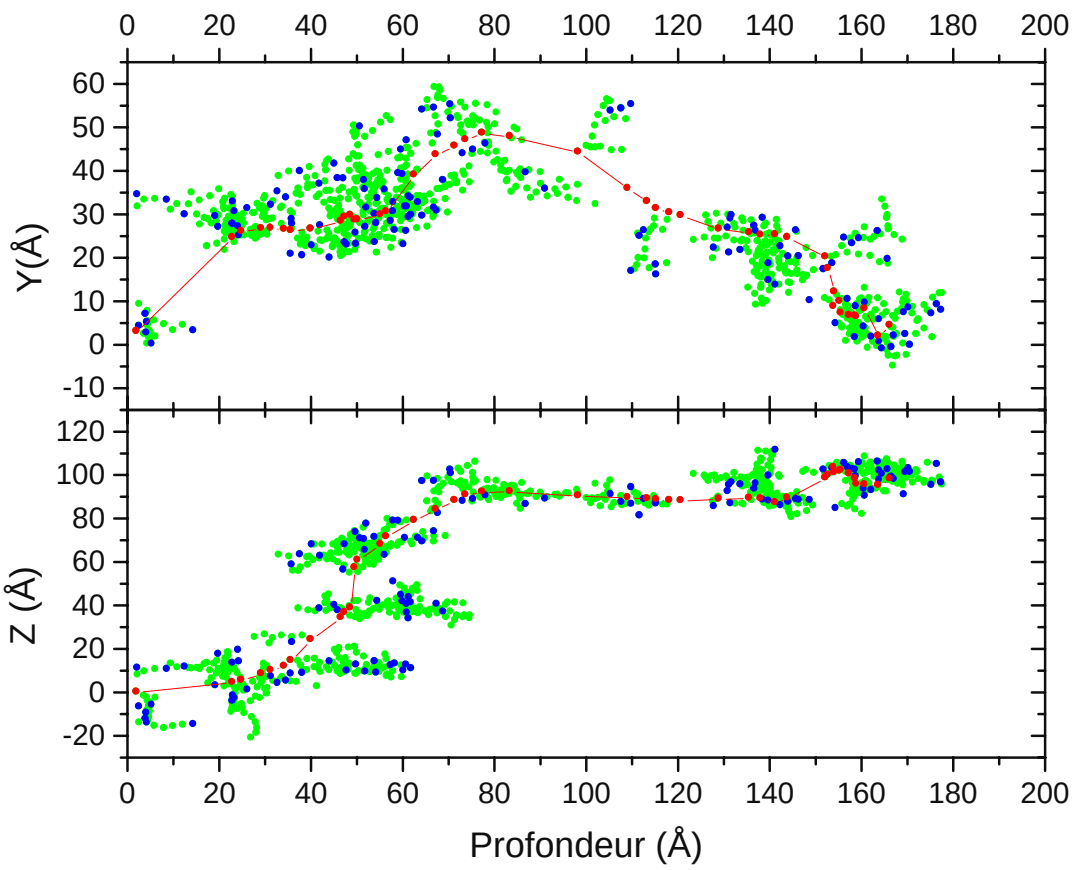


Fig. 1.2 : Exemple d'une cascade atomique. Exemple obtenu avec TRIM [1.65, 1.66] : impact d'un ion Ga^+ de 32 keV et sous un angle d'incidence de 35° sur une cible Au. L'ion incident est représenté en rouge, les atomes de la cible en mouvement en vert et les atomes de la cible arrêtés en bleu.

Les interactions entre ions incidents et atomes de la cible peuvent être modélisées de deux manières : elles peuvent être traitées comme des séries de collisions de sphères dures par le modèle de collisions binaires développé par Sigmund [1.64, 1.67] (voir annexe A) ou par des simulations numériques [1.65, 1.66, 1.68-1.78]. La théorie de Sigmund repose sur les propriétés statistiques et n'arrive que difficilement à tenir compte de l'influence de la structure cristalline sur la pulvérisation. En outre, elle ne parvient pas à expliquer l'émission de clusters et de molécules ioniques. Une explication pour ces phénomènes est fournie par les simulations de dynamique moléculaire en prenant en compte la structure 3D du réseau cristallin [1.79].

Les simulations utilisant la méthode de Monte Carlo, comme TRIM [1.65, 1.66] et TRIDYN [1.68-1.71], servent à simuler l'influence des conditions de bombardement sur la pulvérisation et la profondeur d'implantation des ions

incidents. Les applications des simulations utilisant la méthode de dynamique moléculaire sont plus variées. Elles expliquent les effets dus à l'irradiation par des ions monoatomiques [1.84-1.88] ou par des clusters ioniques [1.88-1.92]. De plus, elles décrivent la formation de cratères [1.93-1.96], l'éjection de matière par pulvérisation [1.97-1.99], le lissage de la surface [1.100-1.102] et la création de défauts dans le substrat [1.84-1.86, 1.103-1.108]. Ceci inclut des phénomènes de surface comme la désorption de molécules [1.109-1.112]. Ces théories se sont développées à partir des années 1960 jusqu'aux années 1980. Ces derniers temps, les avancements théoriques se sont surtout concentrés sur les effets relativistes [1.80-1.82].

1.3.2. Phénomènes induits par l'irradiation ionique

Le faisceau primaire mélange les atomes de la cible et crée des sites vacants et des atomes interstitiels. Dans le cas d'échantillons _ multicouches, les atomes de deux couches se sont mélangés, les interfaces entre les couches sont élargies et la résolution en profondeur est détériorée [1.5, 1.113-1.115]. Un autre phénomène qui contribue également beaucoup à la détérioration de la résolution en profondeur est le développement de rugosité au fond des cratères lors de l'irradiation ionique [1.116-1.126]. Une étude plus détaillée sur ce phénomène se trouve en annexe B.

1.3.3. Influence de la nature de l'ion primaire

Deux types d'ions primaires doivent être distingués : les ions monoatomiques et les clusters ioniques. Les interactions avec le substrat ne sont pas les mêmes pour ces deux types d'ions.

Traditionnellement, la technique SIMS utilise un bombardement par ions monoatomiques (voir annexe A). Depuis peu, le bombardement par des clusters ioniques connaît un grand intérêt [1.24-1.26, 1.31, 1.127-1.130]. D'une part, ce type de bombardement perturbe le substrat sur des profondeurs plus faibles. En effet, le cluster se dissocie lors de l'impact et l'énergie est répartie sur les différents atomes du cluster (Fig. 1.) [1.27, 1.91, 1.92, 1.94, 1.131]. D'autre part, les rendements de pulvérisation produits

par l'impact d'un cluster sont élevés [1.98]. L'intérêt du bombardement à clusters a été démontré expérimentalement et par des simulations pour la désorption d'ions moléculaires [1.111, 1.112, 1.132] et l'analyse d'échantillons organiques [1.133, 1.134]. Pour des échantillons inorganiques [1.135, 1.136], les simulations montrent que l'impact d'un cluster crée un petit cratère dont la profondeur et la zone perturbée en dessous sont nettement moins importantes que pour le bombardement monoatomique [1.91, 1.131]. De plus, le bombardement à clusters parvient même à lisser une surface rugueuse [1.100, 1.102, 1.137, 1.138]. Une description plus détaillée de ce type de bombardement se trouve en annexe B.

Le caractère électropositif ou électronégatif de l'ion primaire peut faire varier le travail de sortie des électrons et agir sur l'émission des ions. Ainsi, des éléments électropositifs favorisent l'émission d'ions secondaires négatifs et vice-versa [1.5].

1.3.4. Influence du substrat

L'influence du substrat intervient de plusieurs manières. D'une part, le rendement de pulvérisation dépend de la masse des atomes de la cible et de la densité de la cible [1.141-1.143]. D'autre part, il dépend de la cristallinité et de l'orientation du substrat. Suivant la masse de l'ion primaire, la densité de la cible intervient de manière plus ou moins importante (Fig. 1.4). Le rendement de pulvérisation dépend également de la cristallinité et de l'orientation du substrat. Pour un échantillon monocristallin, chaque côté a une densité légèrement différente et donc des rendements de pulvérisation légèrement différents. Le rendement de pulvérisation est le plus élevé pour les faces compactes [1.114]. Pour des échantillons polycristallins, il varie avec la densité locale de la cible. Le rendement de pulvérisation global reflète la densité moyenne de la cible.

La rugosité de surface peut également augmenter le rendement de pulvérisation à incidence normale, et le diminuer à incidence rasante [1.144-1.146].

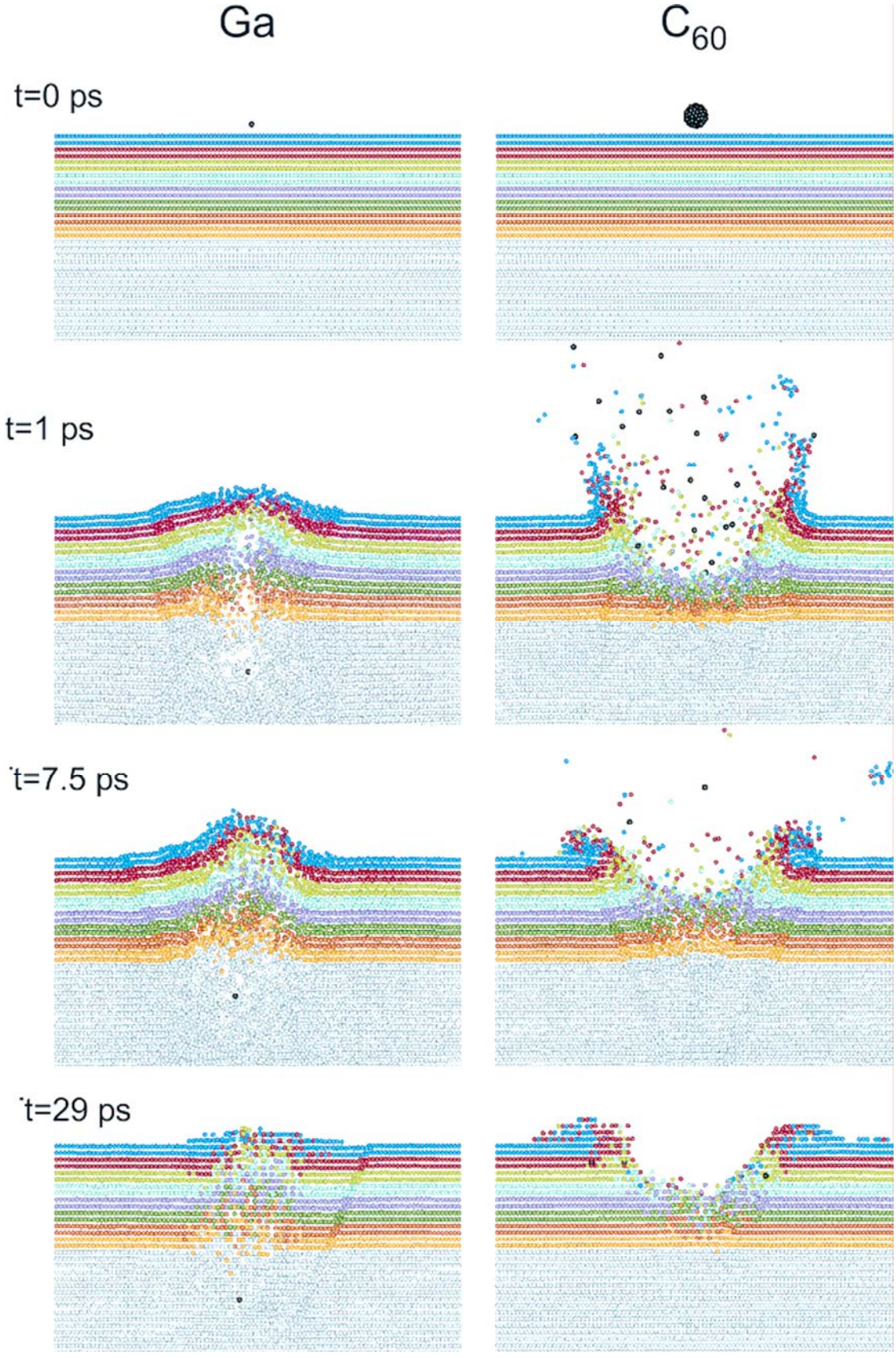


Fig. 1.3 : Evolution en fonction du temps de l'impact de Ga^+ et C_{60}^+ à 15 keV sur Ag (111). L'impact se fait sous incidence normale [1.131].

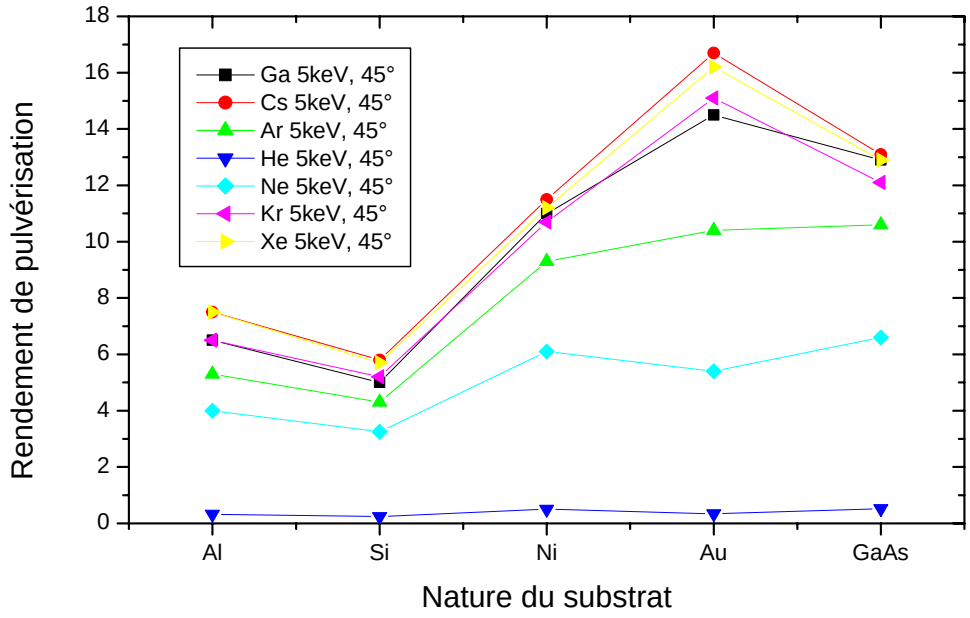


Fig. 1.4 : Evolution du rendement de pulvérisation en fonction de la nature du substrat. Densités des différents substrats : 2,33 g/cm^3 (Si) ; 2,70 g/cm^3 (Al) ; 8,90 g/cm^3 (Ni) ; 19,31 g/cm^3 (Au) ; 5,32 g/cm^3 (GaAs). Les simulations ont été réalisées avec TRIM.

1.3.5. Influence de l'énergie d'impact de l'ion primaire

Les interactions ions incidents – atomes de la cible dépendent beaucoup de l'énergie d'impact de l'ion primaire [1.147, 1.148]. Pour des énergies très faibles, les ions sont déposés à la surface de la cible. Si l'énergie d'impact augmente, une partie des ions est déposée et une autre partie rentre dans la cible pour pulvériser de la matière (voir annexe A).

1.3.6. Influence de l'angle d'incidence de l'ion primaire

L'angle d'incidence de l'ion primaire est défini par rapport à la normal de la surface (Fig. 1.5). Les variations du rendement de pulvérisation et de la profondeur d'implantation avec l'angle d'incidence de l'ion primaire sont assez simple à expliquer [1.143, 1.148].

A incidence normale, les cascades pénètrent à des profondeurs plus importantes que pour des angles d'incidence plus élevés (Fig. 1.7) : dans le premier cas, l'énergie est déposée à des profondeurs plus importantes que

dans le second cas. Le rendement de pulvérisation dépend de la profondeur à laquelle l'énergie est déposée (Fig. 1.6). Par contre, pour des angles au-dessus de 75°, une partie des ions incidents commencent à être réfléchis et le rendement de pulvérisation diminue de nouveau [1.83].

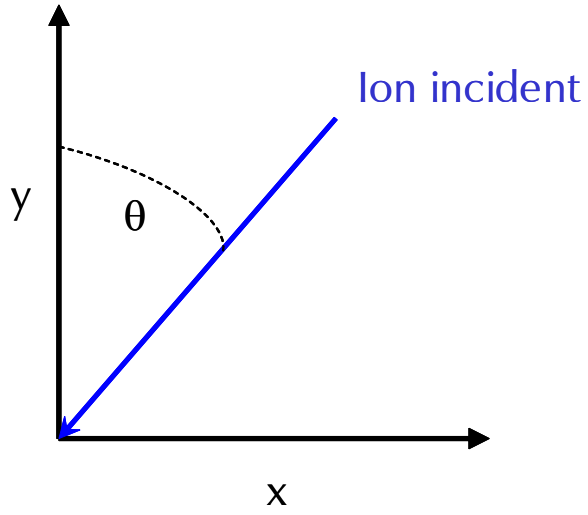


Fig. 1.5 : Définition de l'angle d'incidence θ.

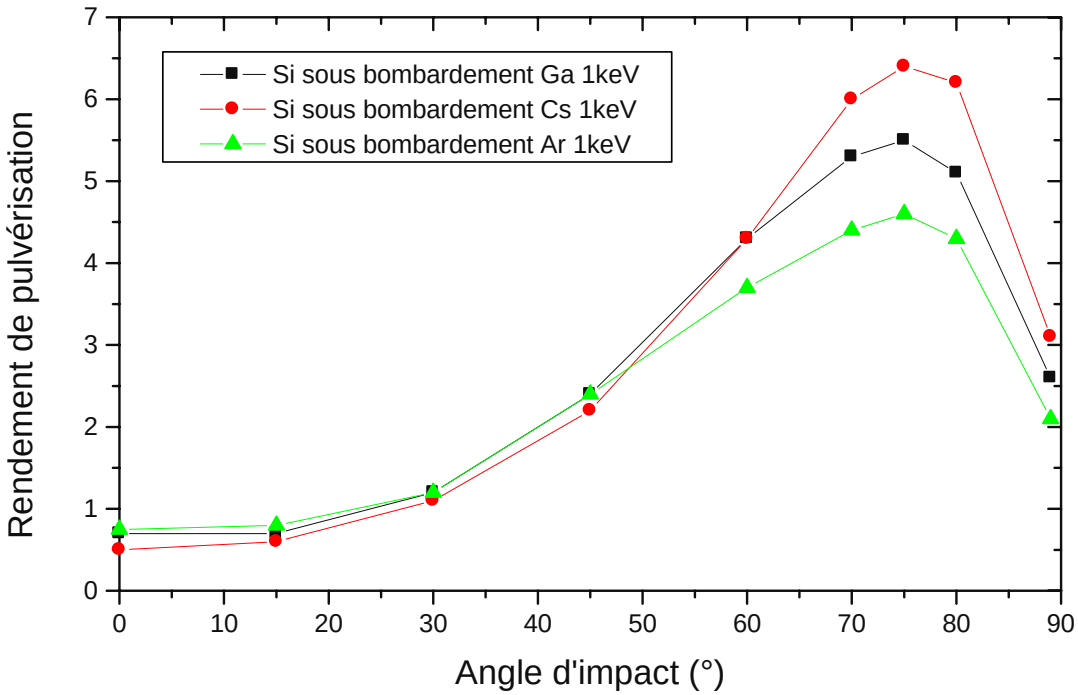


Fig. 1.6 : Evolution du rendement de pulvérisation en fonction de l'angle d'impact. Les simulations ont été réalisées sur TRIM.

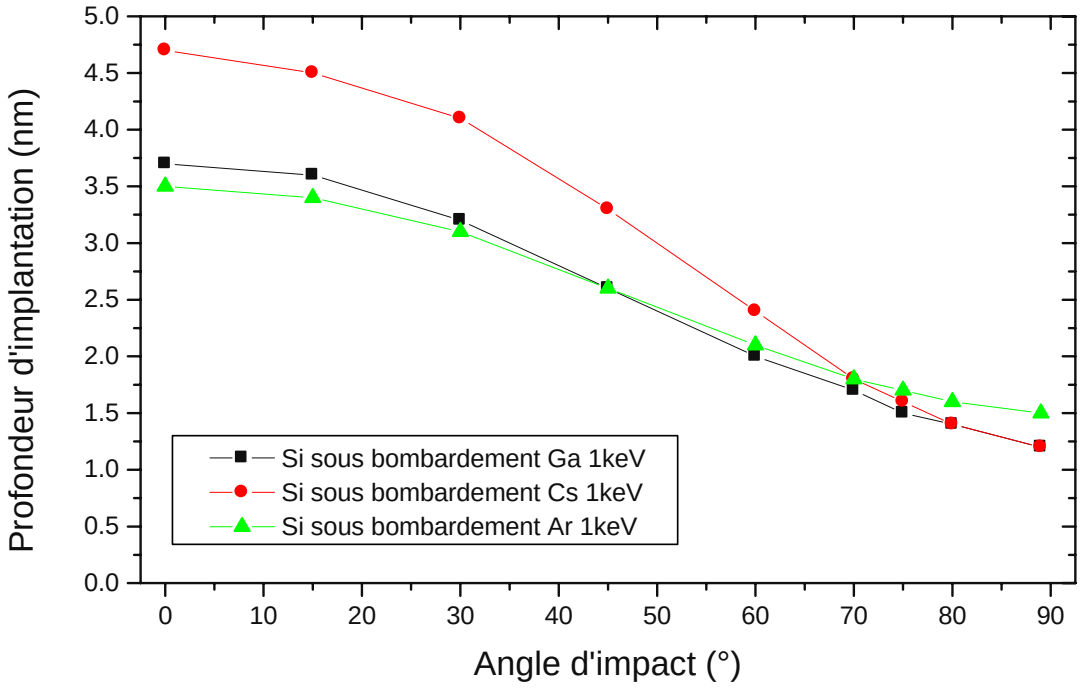


Fig. 1.7 : Evolution de la profondeur d'implantation en fonction de l'angle d'impact. Les simulations ont été réalisées sur TRIM.

1.3.7. Caractéristiques des particules émises

Les particules émises sont caractérisées par plusieurs paramètres : d'une part, elles peuvent être émises sous forme d'espèces mono- ou polyatomiques et sous forme ionisée ou neutre. D'autre part, ces particules sont caractérisées par leur énergie et angle d'émission.

1.3.7.1. Les espèces émises

Lors du bombardement ionique avec des ions monoatomiques, la plupart des particules sont émises sous forme d'espèces monoatomiques. L'émission de clusters secondaires est favorisée par le bombardement par des clusters ioniques [1.28, 1.98, 1.139].

1.3.7.2. Profondeur d'origine des particules émises

Les particules sont surtout émises des premières couches atomiques. Ceci a été vérifié expérimentalement [1.149], par des calculs théoriques [1.64, 1.150] et par des simulations [1.66, 1.141, 1.151-1.154].

1.3.7.3. Distribution énergétique des particules émises

La distribution énergétique des atomes et des ions pulvérisés donne des informations importantes sur les mécanismes de pulvérisation. Sa mesure permet d'identifier des effets thermiques, des effets reliés aux monocristaux et la partie de la courbe à haute énergie variant en E^n (n≈2) [1.156]. Les ions monoatomiques et polyatomiques montrent un comportement différent [1.155].

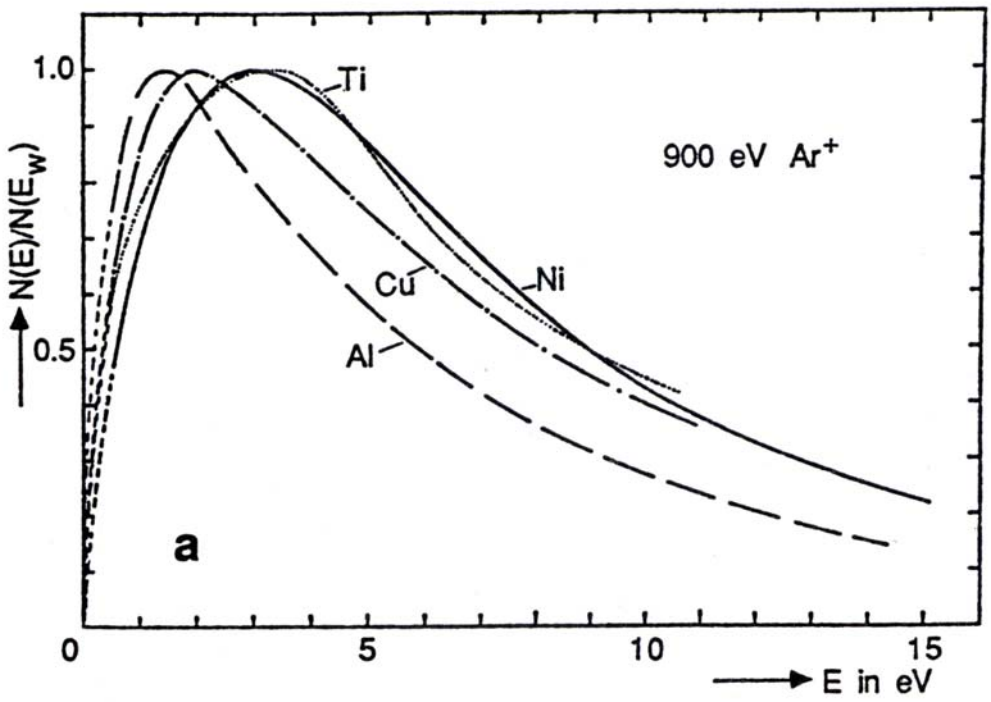


Fig. 1.8. Evolution du nombre de particules émises en fonction de l'énergie d'éjection [1.157]

Les distributions sont faciles à mesurer pour les ions secondaires (Fig. 1.8) [1.157] et sont caractérisées par la contribution importante des particules à faible énergie. Par contre, une étude exacte nécessite la distribution énergétique des neutres. La distribution des ions est influencée par le transfert de charge lorsqu'ils sortent de l'échantillon. Un décalage de cette distribution est relié à la variation du travail de sortie électronique et permet de quantifier le dépôt d'éléments électropositifs et électronégatifs. Des études plus récentes ont également montré sa dépendance de la densité atomique du substrat [1.142, 1.143] et ont détecté une corrélation entre distribution énergétique et distribution angulaire [1.158].

1.3.7.4. Distribution angulaire des particules émises

La distribution angulaire des particules éjectées est plus difficile à déterminer expérimentalement que la distribution énergétique. Toutes les particules émises doivent être adsorbées sur un collecteur avant que l'épaisseur du dépôt soit mesurée. La plupart des collecteurs sont plans ou cylindriques et ainsi, les données doivent être retransformées en angle solide [1.156, 1.159].

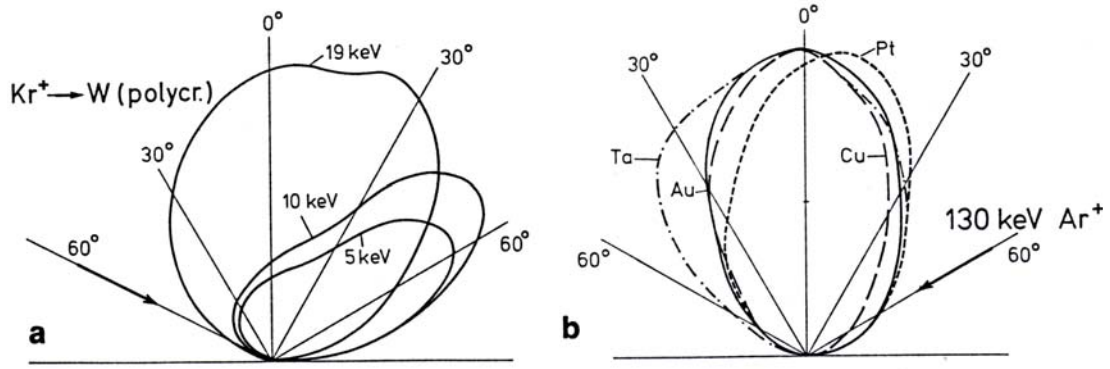


Fig. 1.9 : Distributions angulaires de particules émises (angles d'impact de 60°) : a) W soumis au bombardement Kr^+ pour des énergies différentes [1.160], b) bombardement Ar^+ de 130 keV sur des cibles de Ta, Au, Pt et Cu [1.161].

Pour les substrats polycristallins et amorphes, la distribution prend dans le régime des cascades linéaires une forme en cosinus :

$$\frac{\partial Y}{\partial \Omega} \approx \cos^n(\theta),\ 1 \le n \le 2 \qquad (1.1)$$

où Y est le rendement de pulvérisation, Ω l'angle solide et θ est l'angle polaire de la particule émise.

Pour des énergies d'impact croissantes, n devient supérieur à 1 et la distribution se « redresse » et s'approche de la normale (Fig. 1.9). L'équation 1.1 est indépendante de l'angle d'incidence [1.65, 1.156, 1.160-1.164], sauf dans le cas d'une incidence rasante.

L'éjection préférentielle des atomes suivant les directions compactes du réseau cristallin a été identifiée par l'irradiation de substrats monocristallins de métaux.

1.3.8. Le régime transitoire

Lors de l'irradiation ionique d'un substrat, une partie des ions primaires est implantée dans la cible. La profondeur de l'implantation est déterminée par l'énergie et l'angle d'incidence (voir 1.3.6 et 1.3.7). Dans un premier temps, la concentration de l'espèce implantée croît avec la dose d'irradiation avant d'atteindre une concentration maximale : dans un intervalle de temps donné, le nombre d'ions primaires implantés est plus important que le nombre d'atomes de l'espèce implantée qui est pulvérisé. Ceci constitue le régime transitoire (Fig. 1.10 et Fig. 1.11). Sur la figure 1.10 la surface instantanée du fond du cratère constitue l'origine de l'axe des abscisses de chaque profil d'implantation.

Dans le régime d'équilibre, la concentration de l'espèce implantée reste constante. En moyenne, pour un nouvel ion implanté, un atome de la même espèce est pulvérisé.

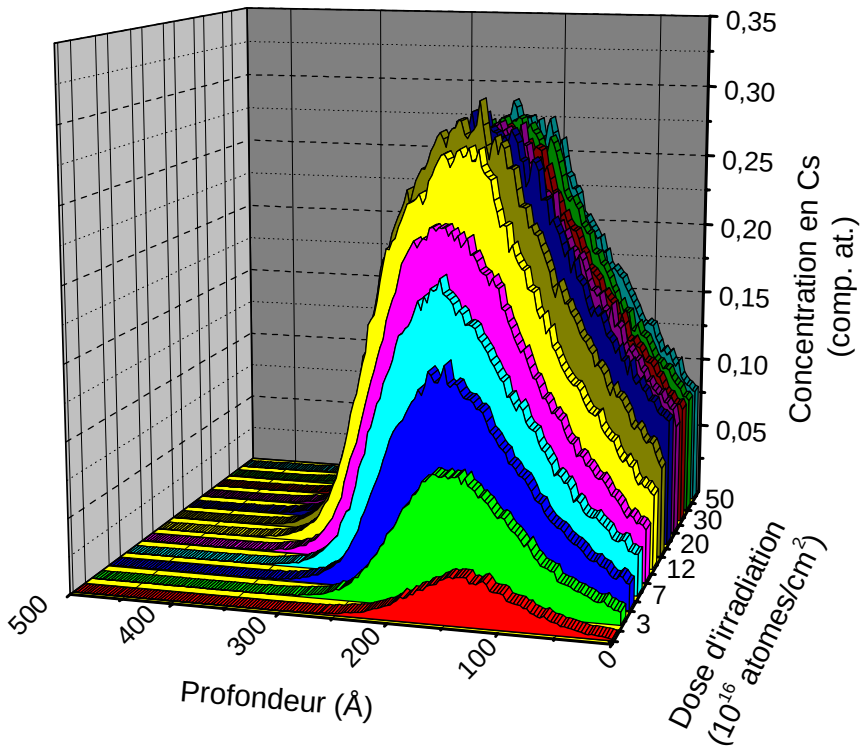


Fig. 1.10: Evolution de la concentration en Cs^+ implanté dans du silicium en fonction de la dose d'irradiation et de la profondeur dans l'échantillon. L'origine sur l'échelle des profondeurs est prise par rapport à la surface instantané au fond du cratère. Simulation réalisée avec TRIDYN.

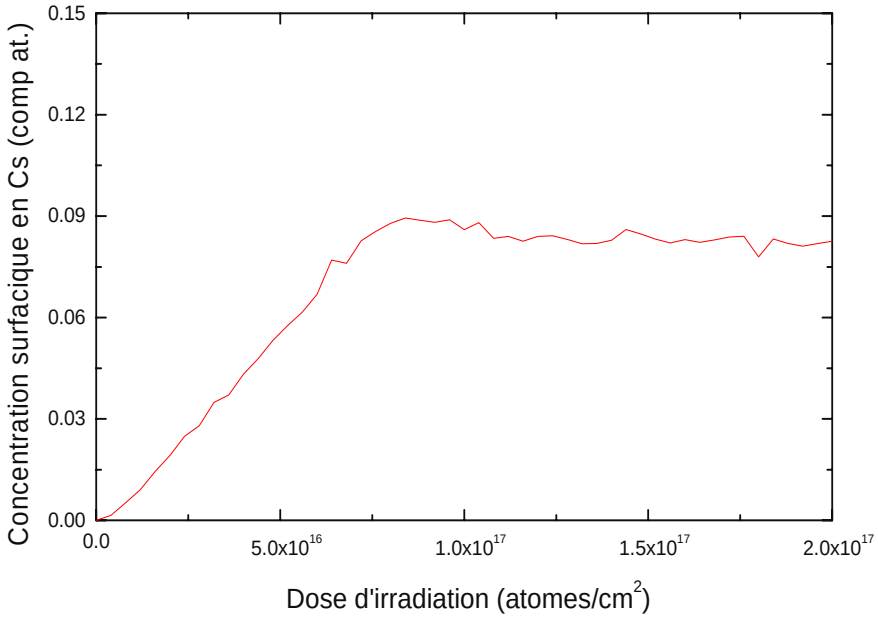


Fig. 1.11. Evolution de la concentration surfacique en césium en fonction de la dose d'irradiation. Les données ont été extraites de Fig. 1.10.

1.4. Les spectromètres de masse

Dans le domaine du SIMS, trois types de spectromètre de masse sont utilisés :

- Le spectromètre de masse à secteur magnétique est utilisé pour le SIMS dynamique [1.1, 1.63, 1.165]. C'est le seul spectromètre à conserver l'information sur l'endroit d'origine de l'ion le long de la trajectoire dans le spectromètre (filtrage achromatique). Il présente également une bonne transmission et une excellente résolution en masse. Ce type de spectromètre est également installé sur la machine CMS.

- Le quadrupole est utilisé pour le SIMS dynamique et le SIMS statique [1.1, 1.63]. Il est plus facile à mettre en œuvre que le spectromètre de masse à double focalisation. Par contre, il présente des performances moindres en ce qui concerne la résolution en masse et la sensibilité des analyses.

- Le spectromètre de masse à temps de vol présente une excellente transmission. En revanche, la résolution en masse est légèrement

inférieure à celle d'un spectromètre de masse à double focalisation [1.1]. Ce type de spectromètre permet de conserver l'information moléculaire et est utilisé pour le SIMS statique.

Plus de détails sur les différents types de spectromètres de masse se trouvent en annexe A.

1.5. Détecteurs

Dans le domaine du SIMS, quatre types de détecteurs sont utilisés :

- La cage de Faraday est utilisée pour mesurer les courants primaires et les courants secondaires supérieurs à 10^6 coups/s.
- Le multiplicateur d'électrons permet de mesurer les courants secondaires faibles inférieurs à 10^6 coups/s.
- Le channeltron est utilisé dans la même gamme de courant que le multiplicateur d'électrons.
- La galette à microcanaux sert à régler le spectromètre de masse à partir d'une image ionique d'une grille.

Une description plus détaillée des différents détecteurs se trouve en annexe A.

1.6. Références bibliographiques

[1.1] A Benninghoven, H. W. Werner, F. G. Rüdenauer, Secondary Ion Mass Spectrometry : Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications and Trends (Chemical Analysis, Vol 86) Wiley-Interscience (1987)

[1.2] P. C. Zalm, Vacuum, 45(6/7) (1996) 753

[1.3] F. G. Rüdenauer, Anal. Chim. Acta, 297 (1994) 197

[1.4] R. E. Honig, SIMS V, (1986) 2

[1.5] H. Gnaser, Low-energy Ion Irradiation of Solid Surfaces, Tracks in Modern Physics Col. 146, Springer (1999)

[1.6] H. A. Storms, K. F. Brown, J. D. Stein, Anal. Chem., 49(13) (1977) 2023

[1.7] Y. Gao, J. Appl. Phys., 64(7) (1988) 3760

[1.8] Y. Gao, Y. Marie, F. Saldi, H.-N. Migeon, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 144 (1996) 11

[1.9] M. A. Ray, J. E. Baker, C. M. Loxton, J. E. Greene, J. Vac. Sci. Technol. A, 6(1) (1988) 44

[1.10] T. Wirtz, H.-N. Migeon, H. Scherrer, Int. J. Mass Spectrometry, 225 (2003) 135-153

[1.11] T. Wirtz, H.-N. Migeon, Surf. Science, 557 (2004) 57-72

[1.12] T. Wirtz, H.-N. Migeon, Surf. Science, 561 (2004) 200-207

[1.13] A. Zalar, Thin Solid Films, 124 (1985) 223

[1.14] E. H. Cirlin, J. J. Vajo, T. C. Hasenberg, R. J. Hauenstein, J. Vac. Sci. Technol. A, 8(6) (1990) 4101

[1.15] A. Chew, D. E. Sykes, S. J. Mullock, C. A. Corlett, SIMS IX, (1993) 302

[1.16] R. Loesing, M. Schuhmacher, M. S. Phillips, G. Huryanov, D. P. Griffis, SIMS XII, (1999) 581

[1.17] D. E. Sykes, A. Chew, J. Hems, K. Stribles, Appl. Surf. Sci., 100/101 (1996) 77-83

[1.18] J. G. M. van Berkum, SIMS XII, (1999) 55

[1.19] C. M. Ng, A. T. S. Wee, C. H. A. Huan, A. See, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 179 (2001) 557

[1.20] M. Ng, A. T. S. Wee, C. H. A. Huan, A.See, J. Vac. Sci. Technol. B, 19(3) (2001) 829

[1.21] L. Vincent, T. Sauvage, S. Houdayer, C. Tessier, S. Gautrot, O. Kaïtasov, J. Chaumont, M. Vayer, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 207 (2003) 339-344

[1.22] Y. Gao, I. Ardelean, D. Renard, B. Rose, Appl. Surf. Sci., 50 (1991) 131

[1.23] R. Liu, A. T. S. Wee, D. H. Shen, H. Takenaka, Surf. Interface Anal., 36 (2004) 172-176

[1.24] M. Benguerba, A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, H. Joret, Y. Le Beyec, M. G. Blain, E. A. Schweikert, G. Ben Assayag, P. Sudraud, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 62 (1991) 8

[1.25] K. Boussofiane-Baudin, G. Bolbach, A. Brunelle, S. Della-Negra, P. Hakansson, Y. Le Beyec, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 88 (1994) 160

[1.26] Y. Le Beyec, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 174 (1998) 101

[1.27] Z. Postowa, B. Czerwinski, M. Szewczyk, E. J. Smiley, N. Winograd, B. J. Garrison, Anal. Chem., 75 (2003) 4402-4407

[1.28] S. N. Morozov, U. Kh. Rasulev, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 78-81

[1.29] M. Bernheim, J. Rebière, G. Slodzian, SIMS II, (1979) 40

[1.30] M. Bernheim, F. Le Bourse, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 27 (1987) 94

[1.31] P. C. Zalm, Mikrochim. Acta, 132 (2000) 243

[1.32] P. C. Zalm, Rep. Prog.Phys., 58 (1995) 1321

[1.33] J. Pezoldt, Ch. Zgheib, P. Masri, M. Averons, F. M. Morales, R. Kosiba, G. Ecke, P. Weih, O. Ambacher, Surf. Interface Anal., 36 (2004) 969-972

[1.34] T. Horita, K. Yueping Xiong, K. Yamaji, H. Kishimoto, N. Sakai, H. Yokokawa, Surf. Interface Anal. 36(8) (2004) 973-976

[1.35] S. Diplas, J. Lehrmann, S. Jorgensen, T. Valand, J.F. Watts, J. Tafto, Surf. Interface Anal., 37 (2005) 459-465

[1.36] G. Stingeder, Anal. Chim. Acta, 297 (1994) 231

[1.37] M. G. Dowsett, R. D. Barlow, Anal. Chim. Acta, 297 (1994) 253

[1.38] C. Hongo, M. Takenaka, Y. Kamimuta, M. Suzuki, M. Koyama, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 594-597

[1.39] M. Kachan, J. Hunter, D. Kouzminov, A. Pivovarov, J. Gu, F. Stevie, D. Griffis, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 684-687

[1.40] J. Grams, J. Goralski, T. Paryjczak, Surf. Sci. Lett., 549 (2004) L21-L26

[1.41] T. Horita, K. Y. Xiong, K. Yamaji, H. Kishimoto, N. Sakai, M. E. Brito, H. Yokokawa, Solid State Ion. 174(1-4) (2004) 41-48

[1.42] J.-N. Audinot, S. Schneider, M. Yegles, P. Hallegot, R. Wennig, H.-N. Migeon, Appl. Surf. Sci. 231-232 (2004) 490-496

[1.43] R. Levi-Setti, K. L. Gavrilov, P. L. Strissel, R. Strick, Appl. Surf. Sci. 231-232 (2004) 479-484

[1.44] Y. Guan, G. R. Huss, L. A. Leshin, Appl. Surf. Sci. 231-232 (2004) 89-902

[1.45] F. J. Stadermann, T. K. Croat, T. J. Bernatowicz, S. Amari, S. Messenger, R. M. Walker, E. Zinner, Geochim. Cosmochim. Acta 69(1) (2005) 177-188

[1.46] S. Chandra, Appl. Surf. Sci. 231-232 (2004) 462-466

[1.47] K. J. Kim, D. W. Moon, Appl. Phys. Lett., 60(10) (1992) 1178

[1.48] W. Vandervorst, F. R. Shepard, J. Vac. Sci. Technol. A, 5(3) (1987) 313

[1.49] H.-I. Lee, H. K. Kim, K. J. Kim, D. W. Moon, H. K. Shon, H. C. Shin, H. J. Kang, Surf. Interface Anal., 36 (2004) 259-263

[1.50] H. Gnaser, SIMS XII, (1999) 413

[1.51] K. Wittmaack, J. Vac. Sci. Technol. A, 3(3) (1985) 1350

[1.52] K. Elst, M. Meuris, P. De Bisschop, W. Vandervorst, SIMS VIII, (1991) 119

[1.53] J. Scholtes, Fresenius' J. Anal. Chem., 353 (1995) 499

[1.54] H. Gnaser, Phys. Rev. B, 54(23) (1996) 16456

[1.55] H. Gnaser, Phys. Rev. B, 54(23) (1996) 17141

[1.56] H. Gnaser, Phys. Rev. B, 63 (2001) 45415

[1.57] H. Gnaser, Appl. Surf. Sci., 203-204 (2003) 78-81

[1.58] P. A. W. van der Heide, M. S. Lim, S. S. Perry, J. Bennett, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 201 (2003) 413-425

[1.59] P. A. W. van der Heide, M. S. Lim, S. S. Perry, J. Bennett, Appl. Surf. Sci., 203-204 (2003) 156-159

[1.60] M. A. Makeev, A.-L. Barabasi, Appl. Phys. Lett., 72(8) (1998) 906

[1.61] M. A. Makeev, R. Cuerno, A.-L. Barabasi, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 197 (2002) 185-227

[1.62] R. G. Wilson, F. A. Stevie, C. W. Magee, Secondary Ion Mass Spectrometry, A Pratical Handbook for Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis, John Wiley and Sons (1989)

[1.63] A. J. Eccles, SIMS Instruments dans Secondary Ion Mass Spectrometry, Principles and Applications, eds. : J. C. Vickerman, A. Brown, N. M. Reed, Oxford Science Publications (1989)

[1.64] P. Sigmund, Phys. Rev., 184(2) (1969) 383

[1.65] J. P. Biersack, W. Eckstein, Appl. Phys. A, 34 (1984) 73

[1.66] W. Eckstein, W. Möller, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 7/8 (1985) 727

[1.67] P. Sigmund dans Sputtering by Particle Bombardment I, Springer Series Topics in Applied Physics Vol 47 (ed. R. Behrisch) p.9, Springer Verlag, Berlin (1981)

[1.68] W. Möller, W. Eckstein, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 2 (1984) 814

[1.69] W. Möller, W. Eckstein, J. P. Biersack, Comput. Phys. Commun., 51 (1988) 355

[1.70] W. Eckstein, J. P. Biersack, Appl. Phys. A, 37 (1985) 95

[1.71] R. Kelly, Surf. Sci., 100 (1980) 85

[1.72] T. Aoki, J. Matsuo, I. Yamada, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 180 (2001) 164

[1.73] M. Hautala, I. Koponen, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 117 (1996) 95

[1.74] I. Koponen, M. Hautala, O.-P. Sievänen, Phys. Rev. Lett., 78(13) (1997) 2612

[1.75] V. Ignatova, I. Chakarov, A. Torrisi, A. Licciardello, Appl. Surf. Sci., 187 (2002) 145

[1.76] K. Gärtner, B. Weber, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 180 (2001) 274

[1.77] G. Kupris, H. Rössler, G. Ecke, S. Hofmann, Fresenius' J. Anal. Chem., 353 (1995) 307

[1.78] R. S. Taylor, B. J. Garrison, Langmuir, 11 (1995) 1220-1228

[1.79] T. Muramoto, M. Okai, Y. Yamashita, K. Yorizane, Y. Yamamura, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 180 (2001) 222

[1.80] P. Sigmund, A. Schinner, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 212 (2003) 110

[1.81] P. Sigmund, A. Schinner, Eur. Phys. J. D, 23 (2003) 201-209

[1.82] A. Sharma, A. Fettouhi, A. Schinner, P. Sigmund, Nucl. Instrum. and Methods in

Phys. Res. B, 218 (2004) 19-28

[1.83] J. C. Vickerman dans Secondary Ion Mass spectrometry, Principles and Applications, Oxford Science Publications (1989)

[1.84] K. Nordlund, M. Ghaly, R. S. Averback, M. Caturla, T. Dias de la Rubia, J. Tarus, Phys. Rev. B, 57(13) (1998) 7556

[1.85] K. Nordlund, K. O. E. Henriksson, J. Keinonen, Appl. Phys. Lett., 79(22) (2001) 3624

[1.86] K. Nordlund, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 218 (2004) 9-18

[1.87] C. M. McQuaw, E. J. Smiley, B. J. Garrison, N. Winograd, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 39-43

[1.88] G. V. Kornich, G. Betz, V. Zaporotchenko, A. L. Bazhin, F. Faupel, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 227 (2005) 261-270

[1.89] T. Aoki, Doctoral Thesis, (2000)

[1.90] Z. Postowa, B. Czerwinski, M. Szewczyk, E. J. Smiley, N. Winograd, B. J. Garrison, Anal. Chem., 75 (2003) 4402-4407

[1.91] R. P. Webb, M. Kerford, M. Kappes, G. Brauchle, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 122 (1997) 318

[1.92] R. Webb, M. Kerford, A. Way, I. Wilson, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 153 (1999) 284

[1.93] T. Seki, K. Tsumura, T. Aoki, J. Matsuo, G. Takaoka, I. Yamada, Materials Research Society Symposium Proceeding, (2001) 647

[1.94] Z. Insepov, L. P. Allen, C. Santeufemio, K. S. Jones, I. Yamada, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 206 (2003) 846-850

[1.95] M. Henkel, H. M. Urbassek, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 145 (1998) 503-508

[1.96] R. Aderjan, H. M. Urbassek, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 164-165 (2000) 697

[1.97] T. Aoki, J. Matsuo, I. Yamada, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 180 (2001) 164

[1.98] M. Medvedeva, I. Wojciechowski, B. J. Garrison, Appl. Surf. Sci., 203-204 (2003)

[1.99] S. Zimmermann, H. M. Urbassek, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 228 (2005) 75-83

[1.100] M. Moseler, O. Rattunde, J. Nordiek, H. Haberland, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 164-165 (2000) 522

[1.101] T. Aoki, J. Matsuo, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 216 (2004) 185-190

[1.102] T. Muramoto, K. Itabasi, Y. Yamamura, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 228 (2005) 1-8

[1.103] E. Salonen, K. Nordlund, J. Keinonen, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 212 (2003) 286-290

[1.104] C. F. Sanz-Navarro, R. Smith, D. J. Kenny, S. Pratontep, R. E. Palmer, Phys. Rev. B, 65 (2002) 165420

[1.105] T. C. Colla, R. Aderjan, R. Kissel, H. M. Urbassek, Phys. Rev. B, 62(12) (2000) 8487

[1.106] K. Nordlund, J. Keinonen, S. E. Donnelly, R. S. Birtcher, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 206 (2003) 189

[1.107] R. Devanathan, L. R. Corrales, W. J. Weber, A. Chartier, C. Meis, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 228 (2005) 299-303

[1.108] J. Nord, K. Nordlund, J. Keinonen, Phys. Rev. B, 65 (2002) 165329

[1.109] R. S. Taylor, C. L. Brummel, N. Winograd, B. J. Garrison, J. C. Vickerman, Chem. Phys. Lett., 233 (1995) 575-579

[1.110] B. J. Garrison, A. Delcorte, K. D. Krantzman, Acc. Chem. Res., 33 (2000) 69-77

[1.111] M. Kerford, R. P. Webb, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 180 (2001) 44

[1.112] R. P. Webb, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 228 (2005) 9-15

[1.113] K. Wittmaack, Surface and Depth Analysis Based on Sputtering in Sputtering by Particle Bombardment III (Topics in Applied Physics), Spinger Verlag 1991

[1.114] H. Gnaser, H. Oechsner, Phys. Rev. Lett., 63(24) (1989) 2673

[1.115] V. I. Shulga, P. Sigmund, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 119 (1996) 359

[1.116] E. Chason, T. M. Mayer, Appl. Phys. Lett., 62(4) (1993) 363

[1.117] D. Bhattacharyya, A. K. Poswal, M. Senthilkumar, P. V. Satyam, A. K. Balamurugan, A. K. Tyagi, N. C. Das, Appl. Surf. Sci., 214 (2003) 259-271

[1.118] T. M. Mayer, E. Chason, A. J. Howard, J. Appl. Phys., 76(3) (1994) 1633

[1.119] S. W. MacLaren, J. E. Baker, N. L. Finnegan, C. M. Loxton, J. Vac. Sci. Technol. A, 10(3) (1992) 468

[1.120] J. J. Vajo, R. E. Doty, E.-H. Cirlin, J. Vac. Sci. Technol. A, 14(5) (1996) 2709

[1.121] J. Erlebacher, M. J. Aziz, E. Chason, M. B. Sinclair, J. A. Floro, J. Vac. Sci. Technol. A, 18(1) (2000) 115

[1.122] E. Chason, J. Erlebacher, M. J. Aziz, J. A. Floro, M. B. Sinclair, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 178 (2001) 55

[1.123] T. K. Chini, M. K. Sanyal, S. R. Bhattacharyya, Phys. Rev. B, 66 (2002) 153404

[1.124] S. Hazra, T. K. Chini, M. K. Sanyal, J. Grenzer, U. Pietsch, Phys. Rev. B, 70 (2004) 121307

[1.125] J. B. Malherbe, N. G. van der Berg, F. Claudel, S. O. S. Osman, R. Q. Odendaal, F. Krok, M. Szymonski, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 230 (2005) 533-538

[1.126] K. Bhattacharjee, S. Bera, D. K. Goswami, B. N. Dev, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 230 (2005) 524-532

[1.127] M. G.Blain, S. Della-Negra, H. Joret, Y. Le Beyec, E. A. Schweikert, Phys. Rev. Lett., 63(15) (1989) 1625

[1.128] M. J. Van Stopdonk, R. D. Harrs, E. A. Schweikert, SIMS XI, (1997) 877

[1.129] G. Gillen, L. King, B. Freibaum, R. Lareau, J. Bennett, SIMS XII, (1999) 279

[1.130] J. Matsuo, C. Okubo, T. Seki, T. Aoki, N. Toyoda, I. Yamada, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 219-220 (2004) 463-467

[1.131] Z. Postowa, B. Czerwinski, M. Szewczyk, E. J. Smiley, N. Winograd, B. J. Garrison, J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 7831-7838

[1.132] Z. Postowa, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 22-28

[1.133] J. Xu, C. W. Szakal, S. E. Martin, B. R. Peterson, A. Wucher, N. Winograd, J. Am. Chem. Soc., 126 (2004) 3902-3909

[1.134] Szakal, S. Sun, A. Wucher, N. Winograd, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 183-185

[1.135] A. G. Sostarecz, S. Sun, C. Szakal, A. Wucher, N. Winograd, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004)

[1.136] S. Sun, C. Szakal, T. Roll, P. Mazarov, A. Wucher, N. Winograd, Surf. Interface Anal., 36 (2004) 1367-1372

[1.137] A. Nakai, T. Aoki, T. Seki, J. Matsuo, G. H. Takaoka, I. Yamada, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 206 (2003) 842-845

[1.138] T. Seki, J. Matsuo, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 216 (2004) 191-195

[1.139] S. N. Morozov, U. Kh. Rasulev, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, (2002)

[1.140] Sh. Akhunov, S. N. Morozov, U. Kh. Rasulev, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, (2002)

[1.141] V. I. Shulga, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 179 (2001) 485

[1.142] V. I. Shulga, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 174 (2001) 77

[1.143] V. I. Shulga, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 187 (2002) 178

[1.144] M. A. Makeev, A.-L. Barabasi, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 222 (2004) 316-334

[1.145] M. A. Makeev, A.-L. Barabasi, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 222 (2004) 335-354

[1.146] M. Küstner, W. Eckstein, V. Dose, J. Roth, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 145 (1998) 320

[1.147] W. Eckstein, C. Garcia-Rosales, J. Roth, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 83 (1993) 95

[1.148] R. Behrisch, K. Wittmaack, Sputtering by Particle Bombardment III (Topics in Applied Physics Vol. 64), Springer Verlag (1991)

[1.149] K. Wittmaack, Phys. Rev. B, 56(10) (1997) 5701

[1.150] G. Falcone, P. Sigmund, Appl. Phys., 25 (1981) 307

[1.151] M. J. Pellin, J. W. Burnett, Pure & Appl. Chem., 65(11) (1993) 2361

[1.152] V. I. Shulga, W. Eckstein, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 145 (1998) 492

[1.153] M. H. Shapiro, E. Trovato, T. A. Tombrello, Nucl. Instrum. and Methods Phys. Res. B, 180 (2001) 58

[1.154] W. Eckstein, V. I. Shulga, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 164-165 (2000) 748-754

[1.155] S. Bouneau, S. Della Negra, D. Jacquet, Y. Le Beyec, M. Pautrat, M.H. Shapiro, T.A. Tombrello, Phys. Rev. B, 71 (2005) 174110

[1.156] W. O. Hofer, Angular, Energy and Mass Distribution of Sputtered Particles in

Sputtering by Particle Bombardment III (Topics in Applied Physics Vol. 64), Springer Verlag (1991)

[1.157] H. Oechsner, Z. Phys., 238 (1970) 433

[1.158] V. I. Shulga, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 174 (2001) 423§

[1.159] P.-G. Fournier, A. Nourtier, V. I. Shulga, M. Ait El Fqih, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 230 (2005) 577-582

[1.160] B. M. Gurmin, Y. A. Ryzhov, I. I. Shkrarban, Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. (USA), 33 (1968) 752

[1.161] K. Rödelsperger, A. Scharmann, Nucl. Instrum. Methods, 132 (1976) 355

[1.162] L. H. Weijsenfeld, Thesis, Rijksuniversiteit Utrecht, Holland, (1966)

[1.163] S. T. Kang, R. Shimizu, T. Okutani, Jpn. J. Appl. Phys., 18 (1979) 1717

[1.164] R. Behrisch, R. Weismann, Phys. Lett., 30A (1969) 506

[1.165] R. Castaing, G. Slodzian, J. Phys. E: Sci. Instrum., 14 (1981) 1119

Chapitre 2
Les ions négatifs M^-

2.1. Introduction

Ce chapitre décrit les résultats expérimentaux sur la formation des ions secondaires positifs et négatifs, leurs mécanismes de formation et les méthodes utilisées pour intervenir sur les mécanismes de formation des ions [2.1, 2.2].

La technique SIMS permet d'analyser les ions secondaires positifs et négatifs. Les ions secondaires positifs peuvent être analysés sous forme d'ions M^+ ou sous forme d'ions MCs_x^+, les ions secondaires négatifs seulement sous forme d'ions M^-. Suivant la nature de l'échantillon et les ions primaires utilisés, la formations des ions secondaires positifs ou celle des ions secondaires négatifs est favorisée [2.3].

2.1.1. Les ions secondaires positifs M^+

Les ions M^+ sont principalement obtenus par le bombardement d'ions électronégatifs comme O_2^+. Ce type de bombardement augmente le rendement utile de ces ions. Il est utilisé en routine pour l'analyses des échantillons semi-conducteurs [2.4, 2.5], des couches minces [2.6] ou des alliages [2.7]. Par contre, la sensibilité de ce type d'ions dépend beaucoup de la structure électronique du substrat et peut être soumise au problème de l'effet de matrice [2.4–2.8].

2.1.2. Les ions secondaires positifs MCs_x^+

L'effet de matrice peut être contourné en partie par l'analyse des clusters secondaires MCs_x^+ [2.9 – 2.12]. Ces ions sont obtenus le plus souvent par un bombardement Cs^+. Le dépôt de césium avec une irradiation ionique simultanée

favorise également la formation de ce type d'ions secondaires [2.13-2.15]. Comme le césium présente une énergie d'ionisation très faible, sa probabilité d'ionisation est élevée dans la plupart des cas. De plus, la formation des clusters est supposée se faire à l'extérieur de l'échantillon. En conséquence, ce type d'ions secondaires est moins sensible à la variation de la structure électronique du substrat.

L'analyse par ce type d'ions secondaires peut être appliquée à tout type de matériau et est souvent préférée à l'analyse des ions M^+. L'analyse des ions est pourtant plus sensible [2.16].

2.1.3. Les ions secondaires négatifs M^-

L'analyse des ions secondaires M^- constitue le sujet de cette thèse. Leur formation sera étudiée en détail. Elle est soumise au même problème que les ions secondaires M^+ : l'effet de matrice [2.17, 2.18]. Des expériences ont montré que la sensibilité de l'analyse de ces ions peut être augmentée par le bombardement d'ions primaires électropositifs. Généralement, l'ion le plus électropositif Cs^+ est utilisé.

Le césium peut également être introduit par un dépôt de césium neutre. Le bombardement simultané se fait alors par tout type d'ions secondaires [2.19-2.21]. En théorie, des concentrations assez élevées en Cs devraient permettre de contourner l'effet de matrice pour les éléments très électronégatifs [2.22].

Les mécanismes de formation des ions secondaires et leur sensibilité à la nature du substrat et aux ions primaires peuvent être expliqués qualitativement par deux modèles de formations d'ions : le modèle à effet tunnel et le modèle à rupture de liaisons. Le premier modèle s'applique aux substrats métalliques et semi-conducteurs et le deuxième aux cibles à liaisons ioniques [2.1, 2.2]. Ces modèles sont décrits dans les deux paragraphes qui suivent.

2.2. Mécanismes de formation des ions

2.2.1. Modèle à effet tunnel électronique

La formation d'ions lors du bombardement ionique d'un substrat métallique ou semi-conducteur est le mieux décrit par le modèle à effet tunnel. Une forme qualitative de ce modèle a été proposée pour la première fois par van der Weg et Rol en 1965 [2.23]. Plus récemment, il a été utilisé pour étudier les effets de la variation du travail de sortie des électrons sur la probabilité d'ionisation des ions secondaires [2.24-2.27].

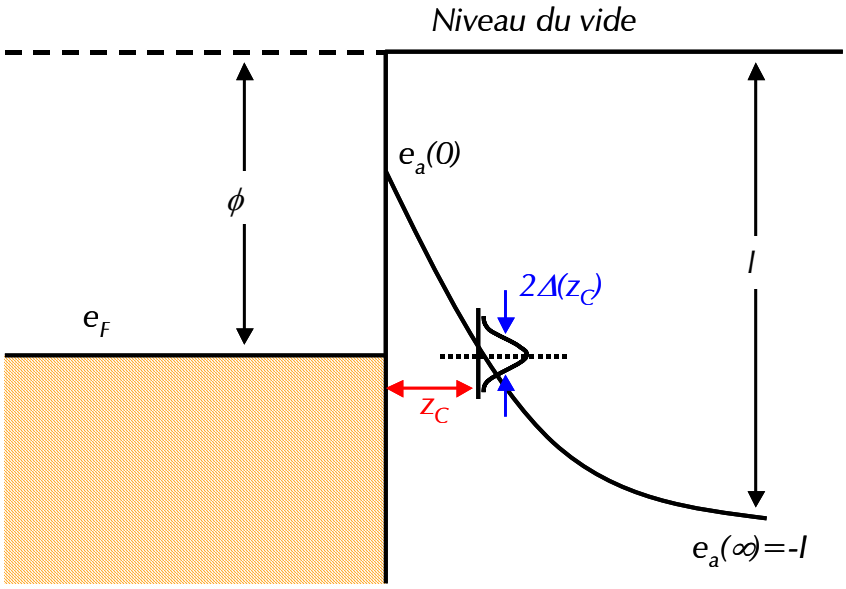


Fig. 2.1 : Diagramme énergétique schématique d'un atome pulvérisé quittant la surface du métal. ϕ indique le travail de sortie des électrons et e_F le niveau de Fermi. Le niveau atomique e_a est une fonction de la distance au-dessus de la surface z_C. $2\Delta(z_C)$ est proportionnel à la probabilité d'observer l'effet tunnel.

Le modèle est basé sur le transfert de charge par effet tunnel entre le niveau atomique de l'atome pulvérisé et un état délocalisé de la bande de valence du substrat métallique (Fig. 2.1) [2.1, 2.2]. La bande de valence du métal est présumée être un gaz d'électrons presque libres avec une densité d'états constante et de travail de sortie des électrons Φ. Ceci est une bonne approximation pour des électrons de la couche *s* de l'atome pulvérisé, ce dernier étant en interaction avec la bande *sp* du métal. Comme le temps de vie

de l'électron dans l'état $|a\rangle$ est fini, le niveau atomique de l'atome est élargi suivant le principe d'incertitude. En supposant que la surface de l'échantillon soit complètement homogène, l'élargissement du niveau atomique dépend seulement de la hauteur par rapport à la surface de l'échantillon et peut être exprimée sous forme d'une exponentielle :

$$\Delta(z) = \Delta_0 e^{-\gamma \cdot z} \qquad (2.1)$$

où γ^{-1} est une longueur caractéristique et z est la hauteur au-dessus de la surface.

La probabilité d'ionisation dépend du temps que l'atome pulvérisé passe dans la région d'interaction. Si l'énergie du niveau atomique e_a varie rapidement avec z et croise le niveau de Fermi e_F à la distance z_C alors, la probabilité que le niveau atomique soit occupé dépend exponentiellement de l'élargissement du niveau atomique $\Delta(z)$ et de la composante normale de la vitesse avec laquelle l'atome quitte la surface $v_\perp$:

$$\beta \cong e^{-\frac{2\Delta(z_C)}{\hbar \cdot \gamma \cdot v_\perp(z_C)}} \qquad (2.2)$$

Pour des variations du travail de sortie des électrons $\Delta\Phi$ faibles, les probabilités d'ionisation dépendent exponentiellement du travail de sortie des électrons Φ et de la composante normale de la vitesse avec laquelle l'atome quitte la surface $v_\perp$ [2.28]. Pour les ions secondaires positifs, la probabilité d'ionisation est donnée par :

$$\begin{cases} \beta^+ = 1 si\ \Phi > I \\ \beta^+ \propto e^{-\frac{I-\Phi}{\varepsilon_p}}\ si\ \Phi < I \end{cases} \qquad (2.3)$$

où I est l'énergie d'ionisation de l'atome pulvérisé, Φ est le travail de sortie des électrons et :

$$\varepsilon_p \propto v \cdot \cos(\theta_0) \qquad (2.4)$$

où v est la vitesse avec laquelle l'atome quitte la surface et θ_0 est l'angle d'éjection de l'atome.

Pour les ions secondaires négatifs, la dépendance en fonction des différents paramètres est analogue :

$$\begin{cases} \beta^- = 1 \, si \; \Phi < A \\ \beta^- \propto e^{-\frac{\Phi - A}{\varepsilon_n}} \; si \; \Phi > A \end{cases} \qquad (2.5)$$

et $$\varepsilon_n \propto v \cdot \cos(\theta_0) \qquad (2.6)$$

où A est l'affinité électronique de l'atome pulvérisé. Les autres paramètres sont les mêmes que pour les équations des ions secondaires positifs (Fig. 2.2).

Le problème de l'effet de matrice, c'est-à-dire la variation de la sensibilité de l'analyse suite à une variation de la composition de l'échantillon, est décrit par ce modèle. La structure électronique change avec la composition de la cible et provoque des variations du travail de sortie des électrons et ce dernier intervient directement dans les équations 2.3 et 2.5 donnant la probabilité d'ionisation des atomes émis.

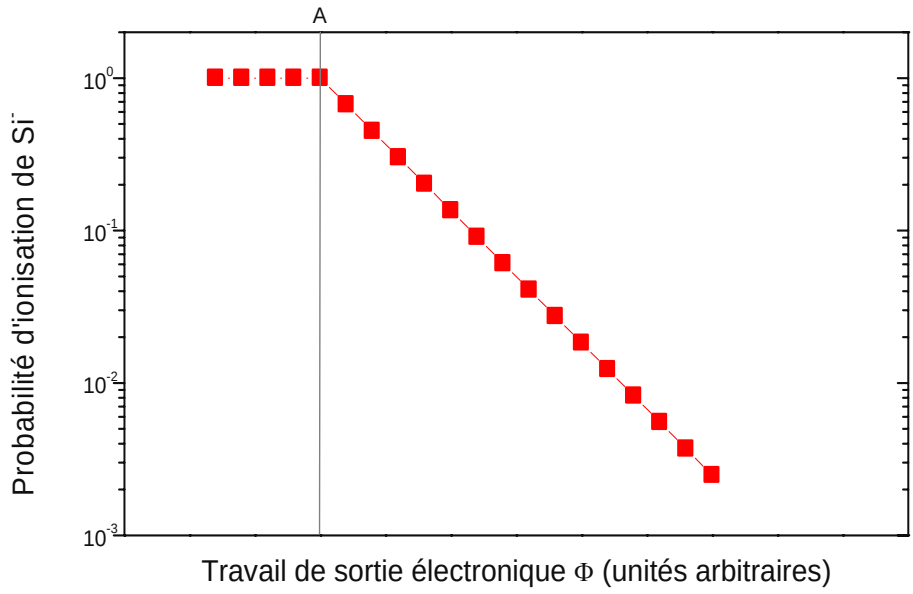


Fig. 2.2: Variation de la probabilité d'ionisation en fonction du travail de sortie électronique du substrat.

Ce modèle explique bien les résultats expérimentaux, mais il n'arrive pas à décrire les processus en détails. Pour les semi-conducteurs et leurs bandes de valence occupées et bandes interdites, les états finaux sont moins nombreux

que pour les métaux et par conséquent la probabilité d'ionisation est plus faible. De plus, le modèle présenté a été développé pour des réseaux cristallins intacts, alors que la zone irradiée devient dans beaucoup de cas amorphe [2.29]. Ces changements de structure cristalline et les perturbations électroniques peuvent modifier de manière significative la probabilité d'ionisation pour des valeurs inférieures à 10^{-6}. Des calculs numériques suggèrent également que la contribution de la transition Auger puisse être comparable à celle du transfert d'électron par effet tunnel [2.30, 2.31].

2.2.2. Modèle de rupture de liaisons

Le modèle de rupture de liaisons est utilisé pour décrire l'éjection de particules depuis des substrats à liaisons ioniques. Il a été proposé par Slodzian pour expliquer les rendements utiles importants obtenus lors de l'irradiation ionique de solides ioniques [2.32, 2.33]. Plus tard, Williams a prouvé la validité de ce modèle pour des substrats à liaisons partiellement ioniques comme les oxydes [2.34, 2.35]. Ce modèle a été revu depuis [2.36].

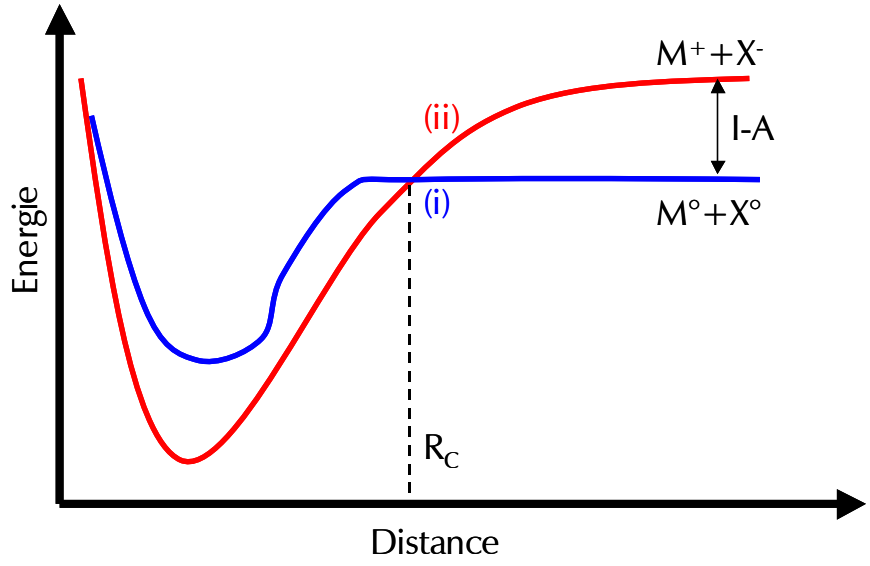


Fig. 2.3 : Diagramme énergétique des courbes de l'énergie covalente adiabatique (i) M°+X° et de l'énergie potentielle ionique (ii) M^++X. Les deux courbent se croisent à la distance R_C.

Lors de la pulvérisation, l'ion M^+ quitte la cible et laisse derrière lui un cation vacant avec une affinité électronique *A*. Ce site est supposé emprisonner

l'électron au moins pour le temps de pulvérisation ($\approx 10^{-13}$s). Pendant ce temps l'électron n'occupe pas nécessairement un état d'équilibre. Le transfert de charge peut se réaliser lorsque le cation est à la distance R_c au-dessus de la surface où les deux courbes se croisent (Fig. 2.3). La probabilité de transition est déterminée par la formule de Landau-Zener qui prédit que la probabilité d'ionisation chute rapidement avec des énergies d'ionisation *I* croissantes [2.37, 2.38].

2.3. Dépôt de Cs°

2.3.1. Introduction

La description traditionnelle de l'adsorption métal alcalin-métal repose sur les premiers travaux de Langmuir qui analysait l'adsorption [2.39, 2.40] et la mobilité [2.41] de Cs sur du W. Langmuir constatait que le Cs adsorbé quittait le tungstène comme ion positif et que l'électron était retenu par le filament de tungstène. Ces travaux ont conduit à une image simple qui a été présentée en 1933 [2.42]. L'adsorption de Cs sur un filament de W, ou la collision d'un atome Cs avec le filament, crée des moments dipolaires et induit le transfert partiel d'un électron de valence vers le substrat. Ceci change les propriétés thermoïoniques du filament de W (augmentation de l'émission des électrons) et le Cs est émis sous forme d'ion positif. Langmuir a pu constater que ces phénomènes dépendent de la température ainsi que du taux de couverture. Ces phénomènes sont maximaux pour un certain taux de couverture puis, ils diminuent de nouveau. Ils peuvent être expliqués en utilisant une forme de l'équation de Topping [2.43] : pour minimiser les forces répulsives entre des moments dipolaires, l'intensité de ces derniers doit diminuer pour des taux de couverture croissants.

En 1935, Gurney présente un modèle qui s'appuie sur la mécanique quantique [2.44]. Pour des taux de couverture faibles, l'adatome induit un moment dipolaire. Ce dernier crée à son tour des interactions répulsives entre les adatomes avec, comme conséquence un flux d'électrons vers le métal alcalin afin de réduire le moment dipolaire. La variation du travail de sortie des électrons est complètement gouvernée par le transfert des électrons. La

formation des dipôles avec les interactions répulsives qui en résultent est la dépolarisation. Après une première baisse du travail de sortie des électrons, ceci conduit à une dépolarisation et une augmentation du travail de sortie. Pour des taux de couverture plus élevés, la dépolarisation crée une variation moins rapide du travail de sortie des électrons [2.45]. Ce modèle permet de décrire qualitativement les expériences et reste valable jusque dans les années 1980 [2.44]. Il part du principe que les atomes s'adsorbent dans les sites à coordinence élevée, mais n'arrive pas à expliquer le changement de la nature de la liaison avec l'augmentation du taux de couverture et la dépendance des moments dipolaires induits et de l'énergie d'adsorption de la face du métal considéré (Fig. 2.4).

Une description plus détaillée se trouve en annexe C.

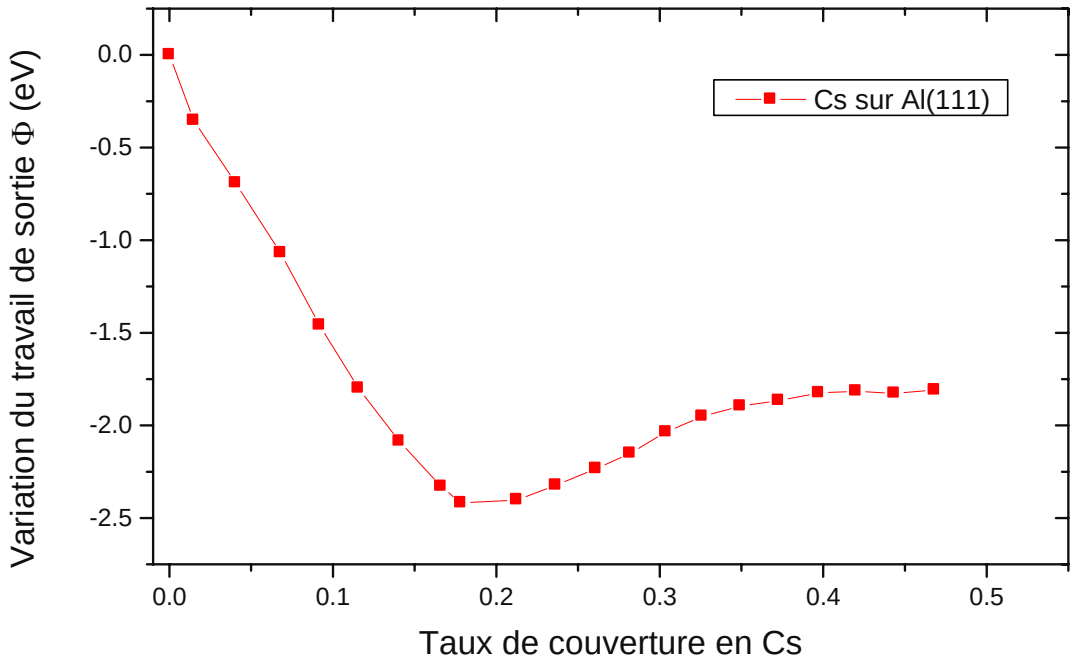


Fig. 2.4 : Variation du travail de sortie électronique de Al(111) en fonction du taux de couverture en Cs [2.46].

2.3.2. Etude sur le dépôt de métaux alcalins

Les travaux sur l'adsorption de métaux alcalins sur des métaux et des semi-conducteurs sont très nombreux. Le type d'interactions entre substrat et adatomes dépend de la nature des deux parties. En général, il est difficile de

faire la différence entre l'adsorption atomique et le dépôt ionique. La seule différence est le travail de sortie des électrons qui diminue plus vite pour le dépôt ionique que pour l'adsorption. Ceci traduit une différence dans la manière dont les atomes ou les ions se placent sur une surface et les liaisons se créent [2.47].

Suivant le modèle de Langmuir, les atomes doivent s'adsorber dans des sites à coordinence élevée. Par contre, des études plus récentes ont montré que l'adsorption peut également avoir lieu dans d'autres sites, voire même changer de sites d'adsorption en fonction du taux de couverture [2.44, 2.45].

Le coefficient d'adhésion varie en fonction de la nature du substrat et du taux de couverture. Il est le plus élevé pour les faibles taux de couvertures. Pour la plupart des substrats, l'adsorption du césium se limite à une monocouche [2.48].

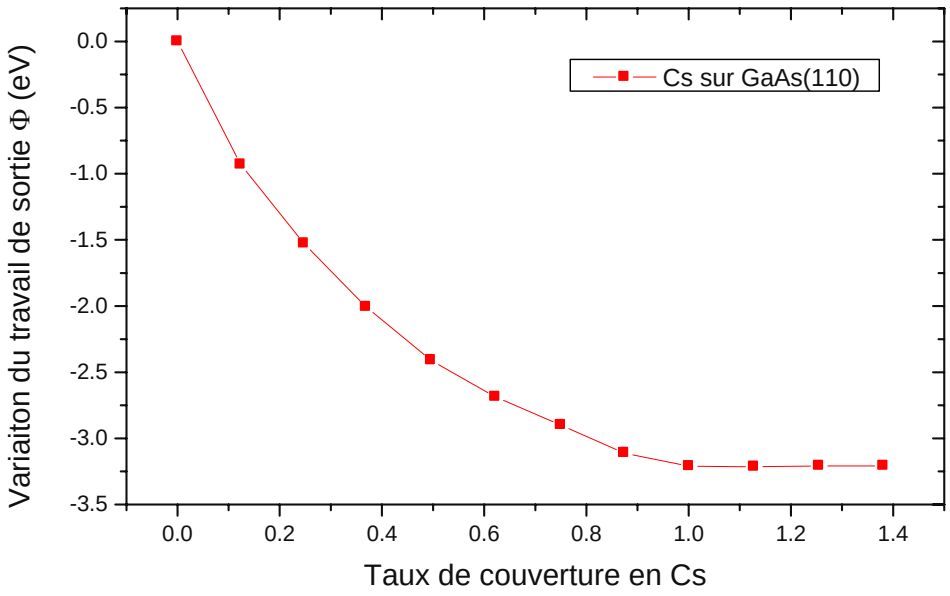


Fig. 2.5 : Variation du travail de sortie des électrons de GaAs(110) en fonction du taux de couverture en Cs [2.49].

Les variations du travail de sortie des électrons provenant des interfaces métaux alcalins / semi-conducteurs (à l'exception de Si(100) [2.50]) constituent une particularité (Fig. 2.5). Le travail de sortie électronique descend jusqu'à une valeur minimale et y reste pour augmenter seulement avec la deuxième monocouche [2.51]. Pour l'interface métal alcalin / Si(100),

une deuxième monocouche se forme seulement en présence d'impuretés et montre la sensibilité de ces systèmes [2.52].

Sur les substrats d'oxydes, le travail de sortie des électrons baisse jusqu'à un minimum et se stabilise à cette valeur minimale [2.53].

2.4. Influence d'un dépôt de Cs sur la probabilité d'ionisation

La variation de la probabilité d'ionisation des ions secondaires négatifs en fonction de la variation du travail de sortie des électrons dans le substrat est prédite par l'équation 2.5. La combinaison des graphiques des figures Fig. 2.5 et Fig. 2.6a donne la variation de la probabilité d'ionisation de Si^- en fonction du taux de couverture en Cs (Fig. 2.6b). Ainsi, la probabilité d'ionisation baisse avec le travail de sortie des électrons et croit avec le taux de couverture en Cs.

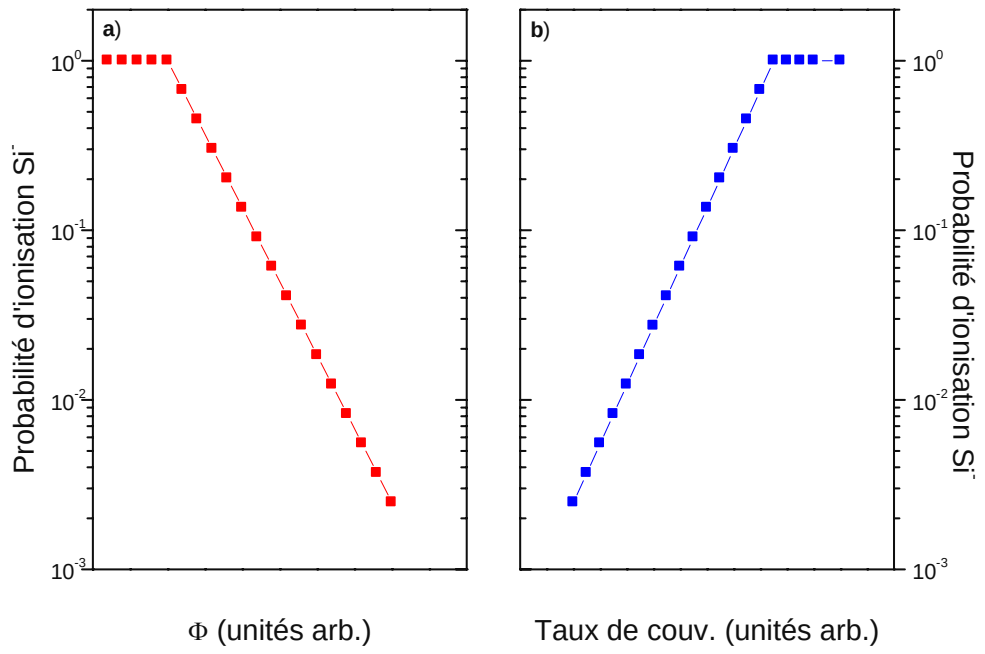


Fig. 2.6 : a) Variation de la probabilité d'ionisation de Si^- en fonction du taux de couverture en Cs et b) Variation de la probabilité d'ionisation en fonction de travail de sortie en électrons.

Lors des expériences SIMS, une variation du travail de sortie des électrons est également obtenue par l'implantation de césium ou d'autres éléments électropositifs ou électronégatifs [2.19, 2.54, 2.55]. Cette variation intervient

aussi sur la probabilité d'ionisation des ions secondaires [2.56-2.58] et conduit à une variation de l'intensité des signaux secondaires [2.17, 2.18, 2.59].

2.5. Références bibliographiques

[2.1] H. Gnaser, Low-energy Ion Irradiation of Solid Surfaces, Tracks in Modern Physics Col. 146, Springer (1999)

[2.2] M. L. Yu, Charged and Excited States of Sputtered Atoms in Topics in Applied Physics, Sputtering by Particle Bombardment III, Springer Verlag, Berlin (1991)

[2.3] K. Wittmaack, Surface and Depth Analysis Based on Sputtering in Sputtering by Particle Bombardment III (Topics in Applied Physics Vol. 64), Springer Verlag (1991)

[2.4] M. Kachan, J. Hunter, D. Kouzminov, A. Pivovarov, J. Gu, F. Stevie, D. Griffis, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 684-687

[2.5] C. Hongo, M. Takenaka, Y. Kamimuta, M. Suzuki, M. Koyama, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 594-597

[2.6] K. J. Kim, D. W. Moon, Appl. Phys. Lett., 60(10) (1992) 1178

[2.7] M. R. Kilburn, R. W. Hinton, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 207 (2001) 153

[2.8] P. C. Zalm, Rep. Prog.Phys., 58 (1995) 1321

[2.9] H. A. Storms, K. F. Brown, J. D. Stein, Anal. Chem., 49(13) (1977) 2023

[2.10] Y. Gao, J. Appl. Phys., 64(7) (1988) 3760

[2.11] W. Bock, H. Gnaser, H. Oechsner, Anal. Chim. Acta, 297 (1994) 277

[2.12] Y. Gao, Y. Marie, F. Saldi, H.-N. Migeon, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 144 (1996) 11

[2.13] T. Wirtz, H.-N. Migeon, H. Scherrer, Int. J.Mass Spectrometry, 225 (2003) 135-153

[2.14] T. Wirtz, H.-N. Migeon, Surf. Science, 557 (2004) 57-72

[2.15] T. Wirtz, H.-N. Migeon, Surf. Science, 561 (2004) 200-207

[2.16] A. Adriaens, C. Férauge, F. Adams, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 151 (1995) 63

[2.17] K. Wittmaack, Surf. Sci., 126 (1983) 573

[2.18] P. A. W. van der Heide, Surf. Science, 555 (2004) 193-208

[2.19] M. Bernheim, J. Rebière, G. Slodzian, SIMS II, (1979) 40

[2.20] M. Bernheim, G. Slodzian, SIMS VI , (1987) 139

[2.21] M. Bernheim, F. Le Bourse, Nucl. Instrum.Methods in Phys. Res. B, 27 (1987) 94

[2.22] P. Philipp, T. Wirtz, H.-N. Migeon, H. Scherrer, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 754

[2.23] W. F. van der Weg, P. K. Rol, Nucl. Instrum. and Methods, 38 (1965) 274

[2.24] M. L. Yu, Phys. Rev. Lett, 40 (1978) 574

[2.25] M. L. Yu, J. Vac. Sci. Technol. A, 1(2) (1983) 500

[2.26] M. L. Yu, N. D. Lang, Phys. Rev. Lett., 50(2) (1983) 127

[2.27] M. L. Yu, Phys. Rev. B, 29(4) (1984) 2311

[2.28] N. D. Lang, Phys. Rev. B, 27(4) (1983) 2019
[2.29] A. Nourtier, J. Quazza, J. P. Jardin, SIMS VI, eds.: A. Benninghoven, A. M. Huber, H. W. Werner, (1988) 147
[2.30] R. Hentschke, K. J. Snowdon, P. Hertel, W. Heiland, Surf. Sci., 173 (1986) 565
[2.31] K. J. Snowdon, R. Hentschke, A. Närmann, W. Heiland, Surf. Sci., 173 (1986) 581
[2.32] G. Slodzian, Phys. Scripta, T6 (1983) 54
[2.33] G. Slodzian, Surf. Sci., 48 (1975) 161
[2.34] P. Williams, Surf. Sci., 90 (1979) 588
[2.35] P. Williams, Appl. Surf. Sci, 13 (1982) 241
[2.36] M. L. Yu, K. Mann, Phys. Rev. Lett, 57 (1986) 1476
[2.37] L. Landau, Z. Phys. Sov., 2 (1932) 46
[2.38] C. Zener, Proc. Roy. Soc. London, A137 (1932) 696
[2.39] K. H. Kingdon, I. Langmuir, Phys. Rev., 21 (1923) 380
[2.40] I. Langmuir, K. H. Kingdon, Phys. Rev., 21 (1923) 381
[2.41] I. Langmuir, J. B. Taylor, Phys. Rev., 40 (1932) 463
[2.42] J. B. Taylor, I. Langmuir, Phys. Rev., 44 (1933) 423
[2.43] J. Topping, Proc. Roy. Soc. London Ser. A, 114 (1927) 67
[2.44] R. D. Diehl, R. McGrath, J. Phys.: Condens. Matter, 9 (1997) 951
[2.45] M. Scheffler, C. Stampfl, Handbook of surface science, (1999) 286
[2.46] A. Hohlfeld, M. Sunjic, K. Horn, J. Vac. Sci. Technol. A, 5 (4) (1987) 679
[2.47] W. J. Baxter, J. Appl. Phys., 42(7) (1971) 2682
[2.48] B. Kierren, D. Paget, J. Vac. Sci. Technol. A, 15(4) (1997) 2074
[2.49] J.E. Ortega, R. Miranda, Appl. Surf. Sci., 56-58 (1992) 211
[2.50] T. Kan, K. Mitsukawa, T. Ueyama, M. Takada, T. Yasue, T. Koshikawa, J. Surf. Anal., 5(1) (1999) 52
[2.51] D. Heskett, T. Maeda, A. J. Smith, W. R. Graham, N. J. DiNardo, E. W. Plummer, J. Vac. Sci. Technol. B, 7(4) (1989) 915
[2.52] P. Soukiassian, L. Spiess, K. M. Schirm, P. S. Mangat, J. A. Kubby, S. P. Tang, A. J. Freeman, J. Vac. Sci. Technol. B, 11(4) (1993) 1431
[2.53] M. Brause, D. Ochs, J. Günster, Th. Mayer, B. Braun, V. Puchin, W. Maus-Friedrichs, V. Kempter, Surf. Sci., 383 (1997) 216
[2.54] J. Scholtes, Fresenius' J. Anal. Chem., 353 (1995) 499
[2.55] P. A. W. van der Heide, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 97-100
[2.56] J. K. Norskov, B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B, 19(11) (1979) 5661
[2.57] H. Gnaser, Appl. Surf. Sci., 203-204 (2003) 78-81
[2.58] H. Gnaser, SIMS XI, (1997) 891
[2.59] P. A. W. van der Heide, Appl. Surf. Sci., 157 (2000) 191

Chapitre 3
La machine CMS

3.1. Introduction

Les instruments SIMS standards fonctionnent en général sous des conditions de bombardement ionique qui sont déterminées par la géométrie chambre d'analyse – canons primaires et par la gamme d'énergies accessibles. Ces conditions fixent des caractéristiques du bombardement ionique comme le rendement de pulvérisation, la profondeur d'implantation des ions primaires et la concentration de ces derniers dans le substrat [3.1]. Dans le cas d'ions primaires à caractère électronégatif ou à caractère électropositif, ces conditions interviennent sur la probabilité d'ionisation des espèces éjectées [3.2-3.5] et conduisent à un régime de transition particulièrement prononcé [3.6, 3.7]. Ainsi, la sensibilité des analyses sur un échantillon donné est fixée par la configuration de l'instrument et l'optimisation de la sensibilité ainsi que la quantification sont impossibles.

La CMS a été construite afin de remédier à ces problèmes (Fig. 3.2). Dans un premier temps, la configuration de la machine est améliorée pour aboutir à un contrôle exact de la concentration surfacique en césium et pour pouvoir réaliser des analyses quantitatives dans le mode secondaire positif MCs_x^+ [3.8-3.11]. Ce contrôle est obtenu par le dépôt de césium neutre à partir d'un évaporateur et le bombardement ionique simultané [3.12-3.13]. Le dépôt est découplé de la pulvérisation et peut être ajusté librement (Fig. 3.1). La vitesse d'érosion et la zone analysée sont fixées par les conditions du bombardement ionique et la concentration surfacique en césium est optimisée en adaptant la vitesse de dépôt de césium neutre. Ceci conduit à l'analyse quantitative avec sensibilité optimisée dans le mode secondaire positif. De plus, ce montage laisse le choix du type d'ions primaires en fonction de l'application envisagée.

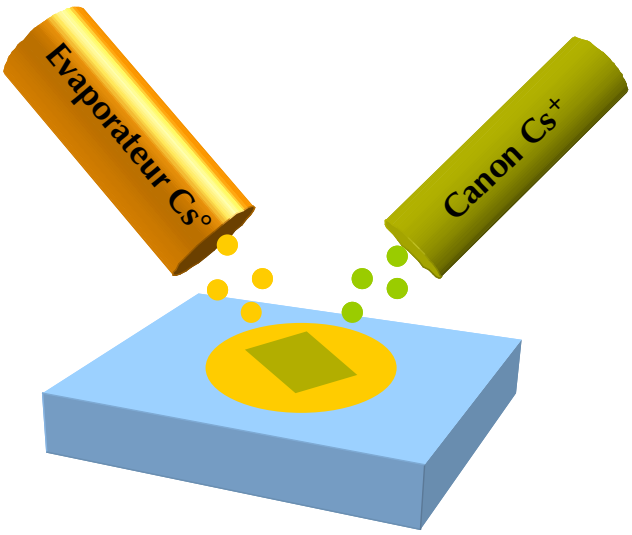


Fig. 3.1 : Schéma du découplage du contrôle de la concentration surfacique en césium du bombardement ionique. En orange, la zone de dépôt de Cs° et en vert la zone d'irradiation ionique Cs^+.

Dans un deuxième temps, l'électronique de la machine est modifiée afin de pouvoir réaliser des analyses dans le mode secondaire négatif, d'étudier l'émission des ions secondaires négatifs et d'optimiser la sensibilité de la machine dans ce mode [3.14].

Les différents paragraphes de ce chapitre décrivent les différentes parties de la machine avec leurs caractéristiques afin de faire connaître les performances de l'instrument et les possibilités analytiques. Les descriptions comprennent les sources, l'évaporateur à césium neutre, la chambre d'analyse, le spectromètre de masse et les différents détecteurs. Une description plus détaillée de la machine se trouve dans la thèse de T. Wirtz [3.15].

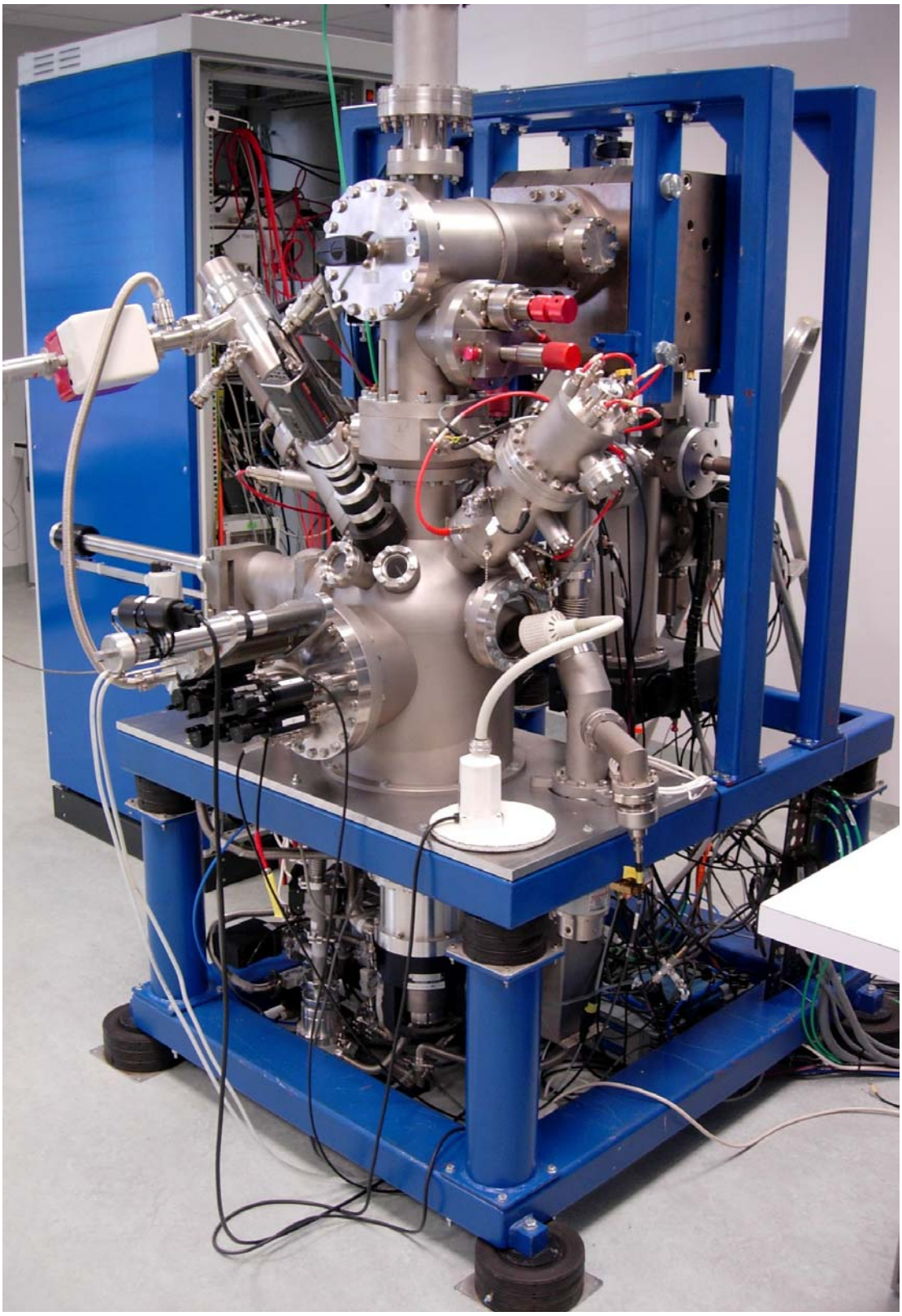


Fig. 3.2 : Photo de la machine CMS.

3.2. Les sources ioniques

3.2.1. Le canon Cs^+

3.2.1.1. Description du canon

Le canon Cs^+ a été fourni par Ion-ToF. En première ligne il a été développé pour réaliser des profils en profondeur et des spectres de masse. La tête du canon comporte une source ionique à ionisation de surface. La colonne primaire est montée avec un angle de 45° sur la chambre d'analyse. Elle contient différents éléments optiques qui servent à focaliser le faisceau sur la cible (Fig. 3.3).

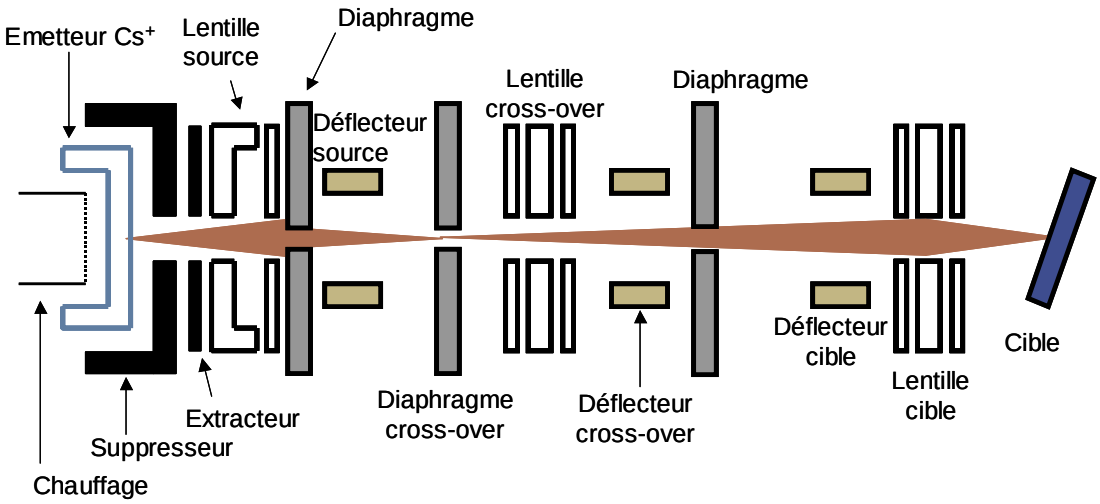


Fig. 3.3 : Schéma du canon Cs^+.

3.2.1.2. Les caractéristiques du canon

La source est chauffée avec des courants entre 2,2 A et 3,2 A et débite dans ces conditions des courants primaires allant jusqu'à quelques dizaines de nanoampères. Le courant primaire se dégrade avec le vieillissement de la source. Le temps de chauffage et de stabilisation de la source est d'environ 60 min. Sa stabilité $\Delta I/I$ est de 0,9% pour une durée de 7 heures.

L'énergie primaire maximale est de 10 keV, alors que le canon est opéré normalement avec une énergie de 8,5 keV. Dans le mode secondaire négatif la tension de l'échantillon est fixée à -4500 V. Dans ce cas les énergies d'impact varient entre 13 keV et 14,5 keV.

Les différentes tensions au niveau de l'échantillon n'interviennent pas seulement sur les énergies d'impact mais dévient également le faisceau primaire. Dans le mode secondaire négatif, la tension de –4500 V attire les ions Cs^+ vers la surface de l'échantillon et fait diminuer l'angle d'impact autour de 35° (obtenu par des simulations SIMION [3.16]).

Au niveau de l'échantillon, le faisceau primaire peut être focalisé jusqu'à un diamètre de 50 μm.

3.2.2. Le canon Ga^+

3.2.2.1. Description du canon

Le canon Ga^+ à émission de champ comprend une source qui a été développée par Orsay Physics et une colonne primaire qui a été livrée par Ion-ToF. La partie Orsay Physics comprend la pointe, l'extracteur, la lentille condensateur, le diaphragme d'ouverture et le filtre de Wien. La partie Ion-ToF comprend la partie de l'optique pour focaliser et balayer le faisceau primaire sur la surface de l'échantillon (Fig. 3.4).

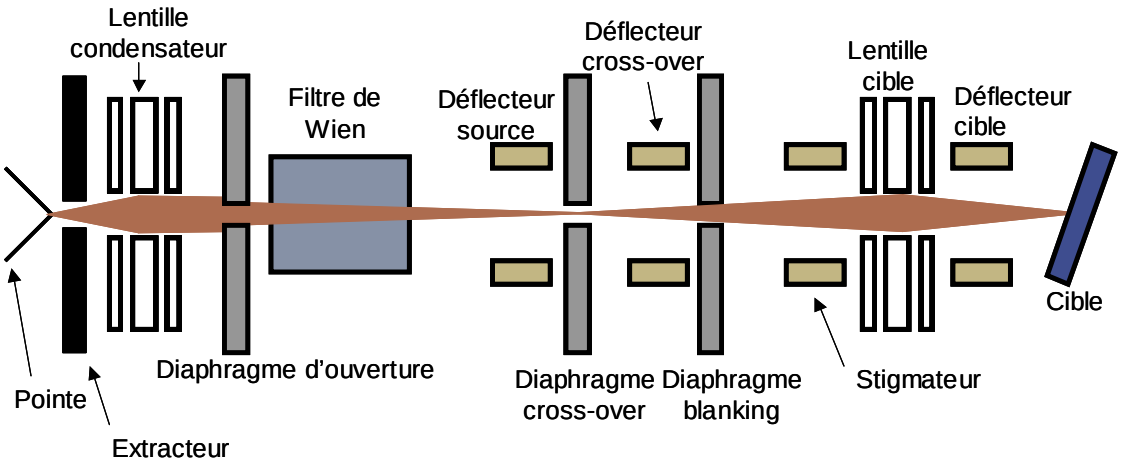


Fig. 3.4 : Schéma du canon Ga^+.

La pointe qui est recouverte de gallium est en contact avec le réservoir de gallium liquide. Une tension entre 4000 V et 6000 V sur l'extracteur permet d'extraire le gallium sous forme ionique. Le filtre de Wien sert à sélectionner un isotope particulier du gallium.

3.2.2.2. Les caractéristiques du canon

La source fonctionne normalement avec un courant d'émission entre 1 μA et 2 μA. En dessous de 1 μA, la source devient instable. Ces courants d'émission conduisent à des courants primaires au niveau de l'échantillon qui varient entre 100 pA et 10 nA. L'intensité du courant dépend du diamètre du diaphragme d'ouverture et de la tension sur la lentille condensateur. La stabilité $\Delta I/I$ de la source se situe autour de 1% pour une heure.

La source Ga^+ peut fonctionner avec une énergie allant jusqu'à 30 keV. Pour des raisons de focalisation, la source fonctionne généralement à 28 keV. Ceci conduit à une énergie d'impact de 32,5 keV dans le mode secondaire négatif. Comme les énergies d'impact sont beaucoup plus élevées que pour le canon Cs^+, la déflection du faisceau primaire dans le champ d'extraction au-dessus de l'échantillon est beaucoup plus faible. Ainsi, l'angle d'impact pour le mode secondaire négatif se situe autour de 40°.

Le diamètre minimal du faisceau obtenu jusqu'à présent est inférieur à 700 nm. La résolution assez mauvaise s'explique par l'utilisation de la source pour pulvériser de la matière et non pour réaliser de l'imagerie.

3.3. Evaporateur de Cs°

3.3.1. Description de l'évaporateur

L'évaporateur est représenté sur les schémas de la Fig. 3.5. Il est composé de deux parties, l'une externe et l'autre interne situées respectivement à l'extérieur et à l'intérieur de la chambre d'analyse.

La partie externe comporte en haut un bloc métallique creux. La masse élevée de ce bloc rend le système assez inerte aux changements de température et garantit une bonne stabilité pour la température. Le réservoir de césium métallique est inclus dans ce bloc métallique (Fig. 3.6). Il est en contact avec le tube extérieur qui sert à guider le césium vers la partie interne.

En dessous de ce bloc est fixé un translateur qui sert à déplacer le réservoir avec le tube extérieur sur le tube intérieur. Si la partie externe est retirée, une

vanne peut séparer cette partie de la chambre d'analyse et les deux parties peuvent être pompées ou remises à l'aire séparément. Normalement, le système est pompé depuis la chambre principale.

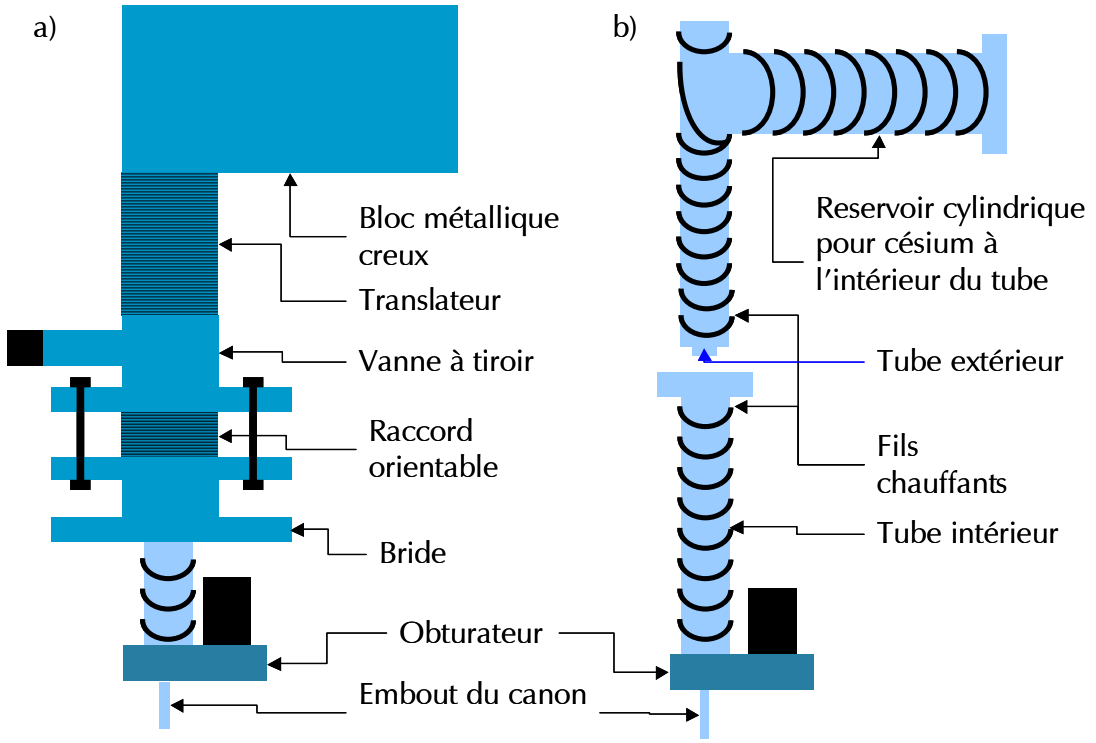


Fig. 3.5 : Schémas de l'évaporateur à Cs° : a) vue de l'extérieur, b) vue du réservoir et des tubes conducteur du Cs.

En dessous de la vanne se situe un raccord orientable qui est utilisé pour centrer l'évaporateur sur le centre de la chambre d'analyse.

La partie interne comporte le tube intérieur qui conduit le césium vers l'obturateur permettant de régler le débit de césium et l'embout de l'évaporateur qui guide le césium vers la surface de l'échantillon (Fig. 3.6). Comme les atomes neutres présentent l'inconvénient de ne pas pouvoir être focalisés, l'embout présente un petit diamètre intérieur afin d'obtenir un faisceau collimaté.

Le système est chauffé à l'aide de fils thermorésistances qui sont enroulés autour des deux tubes et du réservoir. La température est mesurée à l'aide de thermocouples qui sont fixés sur le réservoir de césium métallique et sur l'embout. A chaque température du réservoir correspond une pression partielle

du césium liquéfié. Par suite, elle règle la pression partielle en césium et détermine le débit en césium.



Fig. 3.6 : Photos du réservoir de césium métallique et de l'embout de l'évaporateur à césium neutre.

Le tube intérieur est monté à une température supérieure à celle du tube extérieur afin d'éviter tout risque de dépôt de césium et d'éventuels bouchons dans le tube intérieur et l'embout.

L'obturateur qui sert à diminuer le débit de césium neutre est décrit dans le paragraphe 1.3.5.

3.3.2. Caractéristiques de l'évaporateur

Le débit de césium neutre est mesuré avec une balance à quartz. La vitesse de dépôt minimale qui peut être mesurée est de 0,03 Å/s. Les vitesses de dépôt maximales utilisées lors des expériences tournent autour de 4,2 Å/s. Le diamètre du faisceau ne dépasse pas dans ces conditions plusieurs mm. La stabilité de la source $\Delta v_D/v_D$ est autour de 2% pour une durée de 2 heures. Cette instabilité comprend l'incertitude sur la mesure de la vitesse de dépôt du césium neutre. L'incertitude sur la mesure de la vitesse de dépôt est difficile à déterminer.

La balance à quartz en elle-même [3.17] permet de déterminer l'épaisseur de la couche déposée à 0,123 Å près et ceci avec une incertitude de 0,5%.

L'affichage donne la vitesse de dépôt avec une précision de 0,1 Å/s et l'épaisseur de la couche déposée avec une précision de 1 Å.

La pression dans la chambre principale dépend peu de la vitesse de dépôt de césium neutre, mais surtout de l'état des parois internes des tubes. Lors de la remise à l'air de la machine, le césium déposé sur les parois des tubes réagit avec l'air pour former des oxydes et des hydroxydes. Lorsque le vide est restauré et l'évaporateur chauffé, les espèces de césium formées commencent à s'évaporer. Ainsi, le vide optimal est seulement atteint lorsque toutes ces espèces se sont évaporées. Après un premier étuvage de l'évaporateur la pression dans la chambre d'analyse lors du fonctionnement ne dépasse pas les $8{\cdot}10^{-8}$ mbar. Après plusieurs semaines d'utilisation, la pression lors des expériences diminue jusqu'à $1{,}4{\cdot}10^{-8}$ mbar.

L'évaporateur a été décrit plus en détail ailleurs [3.15].

3.3.3. Obturateur pour l'évaporateur de Cs°

3.3.3.1. Description de l'obturateur

Le réglage du débit de l'évaporateur de césium neutre se faisait jusqu'à présent à l'aide de la température du réservoir de Cs°. Comme la stabilisation de la température se fait lentement, cette méthode n'est pas adaptée pour changer la vitesse de dépôt de césium neutre au cours des analyses. Ainsi, l'obturateur a été développé pour faciliter le réglage du débit de l'évaporateur. Ceci est surtout utile pour les analyses qui nécessitent des concentrations surfaciques différentes lors d'une même analyse.

L'obturateur comporte une plaque inférieure intégrant les roues dentées, une plaque intermédiaire permettant de maintenir les roues dentées en place et une plaque supérieure qui sert de visser l'obturateur sur le tube intérieur de l'évaporateur (Fig. 3.7). Un moteur pas à pas pour positionner les roues dentées est situé sur la plaque intermédiaire à côte de la plaque supérieure. Il est commandé par ordinateur. L'embout est vissé sur la plaque inférieure.

La partie principale de l'obturateur est une roue dentée qui comporte une fente circulaire de largeur variable (Fig. 3.7). Suivant la position de la fente par

rapport au trou de sortie dans la plaque inférieure de l'obturateur, le passage pour la vapeur de césium est plus ou moins restreint.

Afin d'éviter des problèmes de corrosion par le césium neutre, le choix des matériaux est limité. Ainsi, les plaques de l'obturateur sont comme le reste de l'évaporateur en inox. Les roues dentées sont en bronze d'aluminium. Ce choix a été retenu pour deux raisons. L'inox aurait conduit à des problèmes de griffage et le bronze d'aluminium est un matériau qui résiste assez bien au césium, qui est compatible au vide et qui supporte les températures de l'évaporateur.

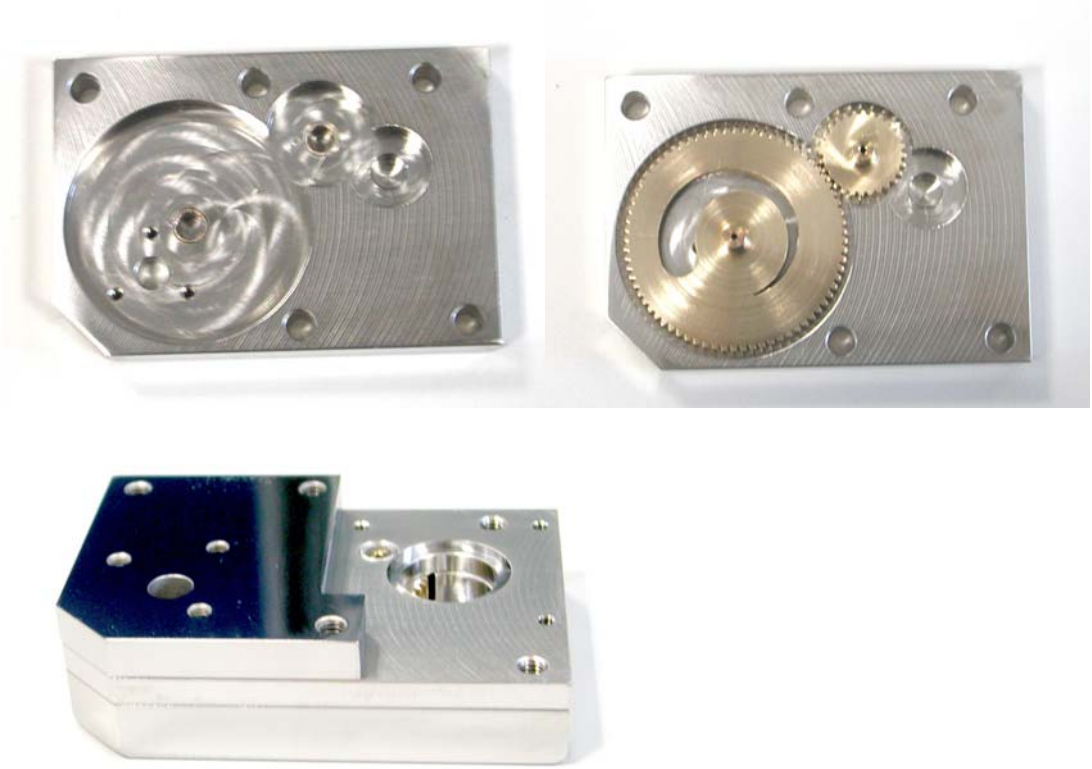


Fig. 3.7 : Photos de l'obturateur pour l'évaporateur à césium neutre : plaque inférieure - plaque inférieure avec roues dentées – obturateur complet.

3.3.3.2. Caractérisation de l'obturateur

La caractérisation sert à déterminer l'évolution du débit de césium neutre en fonction de la position de la roue dentée avec la fente. Pour réaliser ces expériences, le temps de chauffe a été suivi systématiquement d'un temps de stabilisation afin d'assurer un débit en césium neutre constant. Par suite, toute

variation du débit en césium peut être attribuée à la position de la roue dentée avec la fente. La vitesse de dépôt a été mesurée avec la balance à quartz pour des positions différentes de la roue dentée.

Une première série de mesures (Fig. 3.8) a révélé que la diminution de la vitesse de dépôt est assez faible lorsque la largeur de la fente est importante. Par contre, dans la zone la plus étroite de la fente, la vitesse de dépôt diminue rapidement. Ainsi, la vitesse de dépôt ne diminue pas linéairement avec la largeur de la fente.

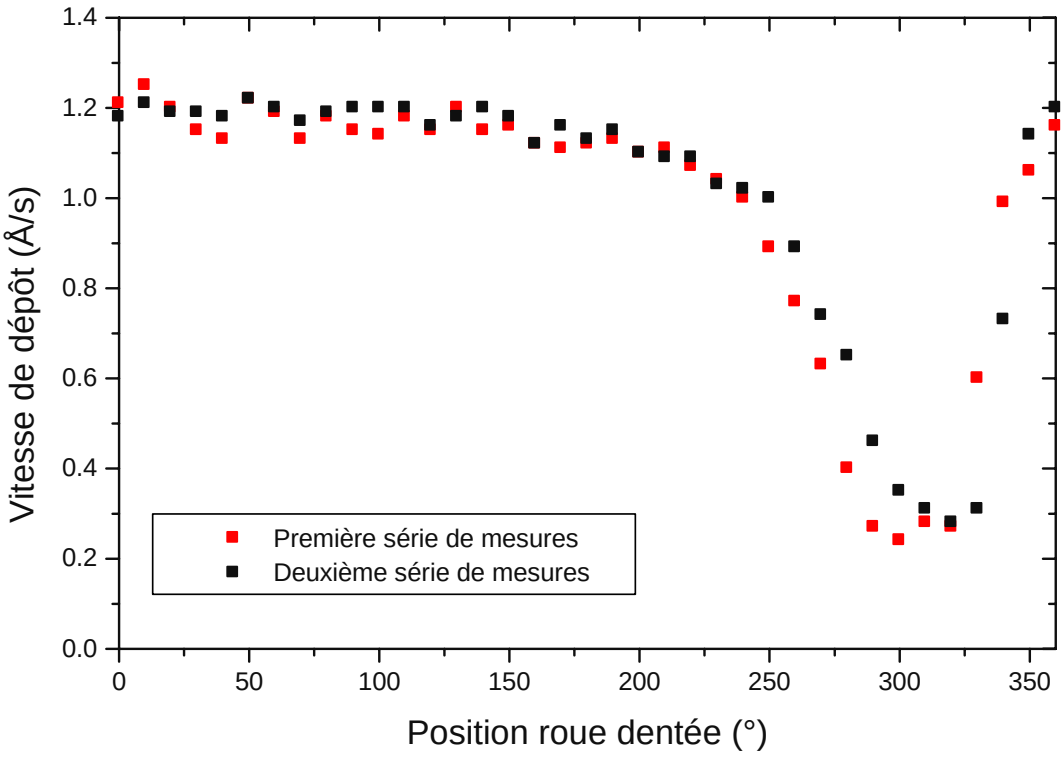


Fig. 3.8 : Evolution de la vitesse de dépôt Cs° en fonction de la position de la roue dentée. Pour la première série de mesures, la roue dentée n'a pas vu le césium neutre et pour la deuxième, elle est recouverte.

Sur la Fig. 3.8, la courbe en rouge représente la première série de mesures et celle en noir la deuxième série. Ce graphique révèle que la deuxième courbe est décalée par rapport à la première courbe vers les angles plus élevés. Pour la deuxième série de mesures, la baisse de la vitesse de dépôt se fait pour des angles plus élevés, donc pour une largeur de fente plus faible. De plus, les vitesses de dépôt sont dans tous les cas différentes de zéro : l'obturateur ne bloque jamais complètement le passage au césium.

Ce phénomène peut être attribué à un problème de reproductibilité de la balance à quartz ou du positionnement imprécis de la roue dentée. Il peut également être relié au fait que la roue dentée n'a pas encore vu de césium avant la première série de mesures. Ainsi, pour la première série de mesures, une partie du césium reste adsorbée sur la roue dentée et pour la deuxième série de mesures tout le césium passe par la fente (la roue est déjà recouverte de césium).

Des séries de mesures ultérieures ont permis de rejeter l'hypothèse d'un positionnement imprécis de la roue dentée. Les trois séries de mesures suivantes se superposent bien et le décalage de la première série de mesures par rapports aux autres n'est plus observable (Fig. 3.9).

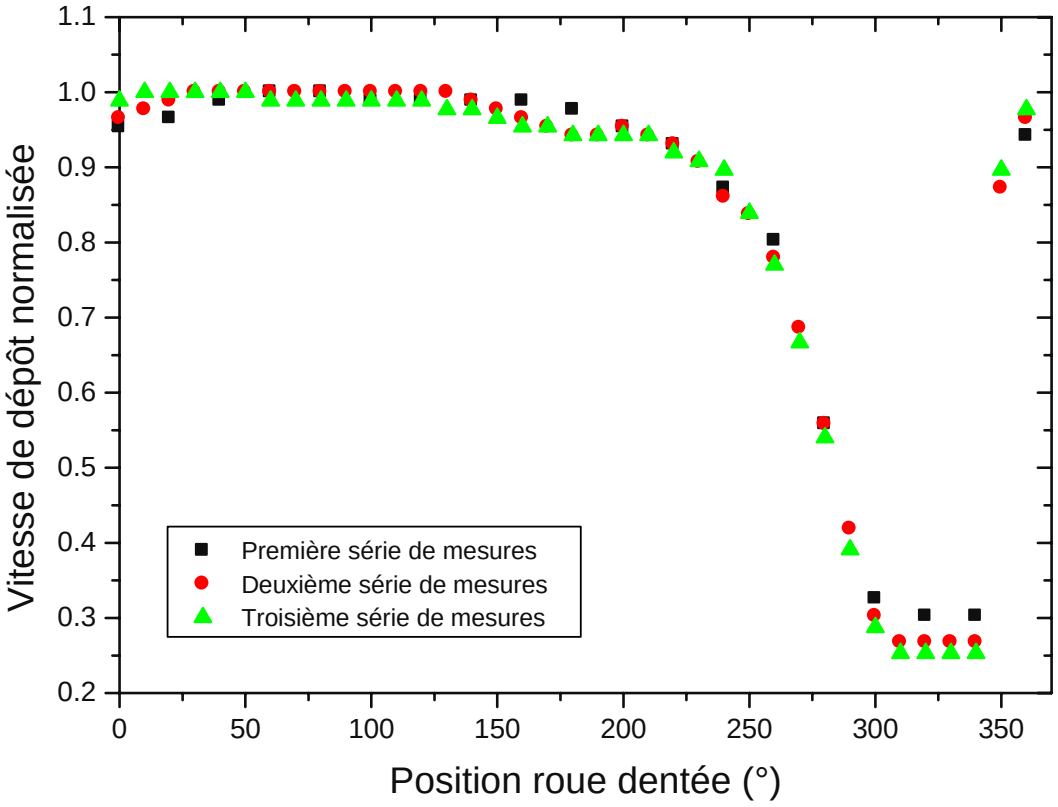


Fig. 3.9 : Evolution de la vitesse de dépôt de Cs° en fonction de la position de la roue dentée. Séries de mesures après que la roue dentée ait vu le césium neutre.

Des problèmes de reproductibilité de la balance à quartz peuvent être exclus par des mesures de l'intensité du signal ionique en fonction de la position de la roue dentée avec la fente. En même temps, le chauffage du réservoir de césium a été éteint et le chauffage de la partie intérieure a été maintenu

pendant la nuit. Ainsi, le césium sur la roue dentée a pu s'évaporer. Ceci permet de vérifier l'adsorption de césium sur la roue dentée qui n'a pas encore vu de césium.

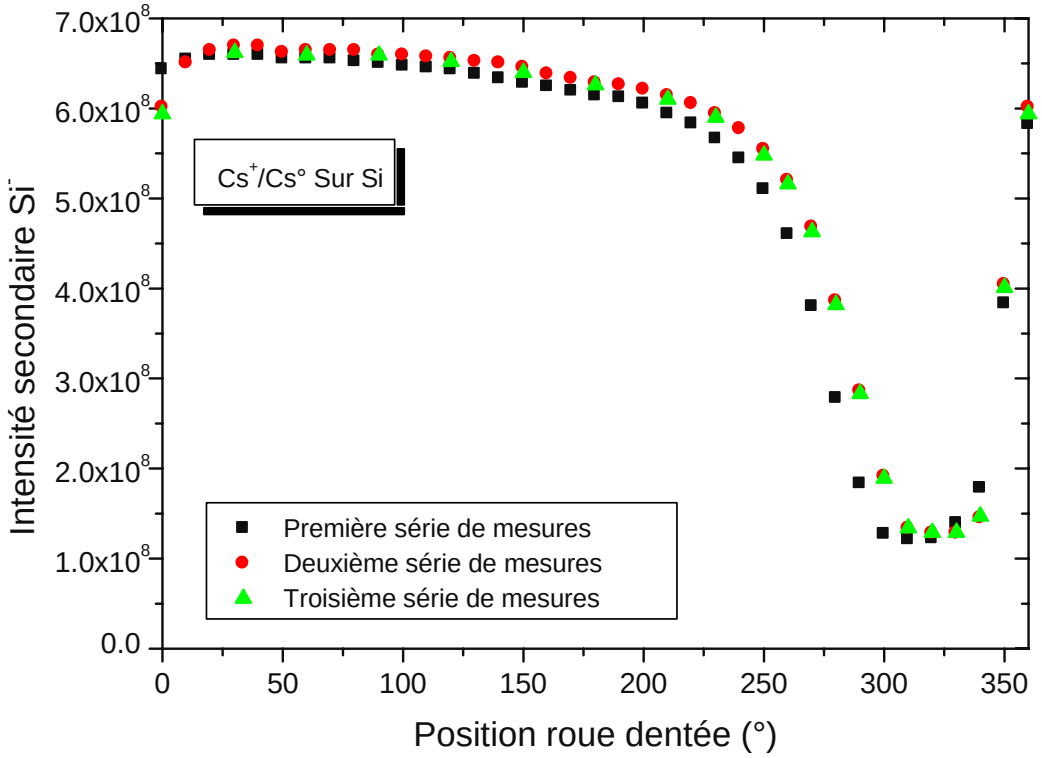


Fig. 3.10 : Evolution de l'intensité du signal secondaire négatif Si⁻ en fonction de la position de la roue dentée. Pour la première série de mesures, la roue dentée n'a pas vu le césium neutre et pour les séries 2 à 3, elle est recouverte de césium.

Les mesures ont été réalisées sur du silicium. L'intensité du signal Si⁻ a été enregistrée. La première série de mesures de la journée a été effectuée sans que la roue dentée soit recouverte de césium. Pour les séries de mesures deux et trois, elle est recouverte de césium. Cette approche permet d'observer le décalage aux angles élevés entre la courbe de la première série de mesures et celle des autres séries (Fig. 3.10). Le comportement est donc bien lié à la couverture de la roue dentée en césium. La reproductibilité de la variation de la vitesse de dépôt en fonction de la position de la roue dentée peut être assurée en faisant tourner la roue dentée afin de la recouvrir de césium.

3.4. Chambre d'analyse et manipulateur

La chambre d'analyse et le manipulateur ont été fournis par Ion-ToF. La chambre d'analyse est cylindrique avec un haut hémisphérique. Elle comporte trois brides à 45° pour monter des canons, une plus petite qui est à 63° pour un canon à électrons et un certain nombre de brides de diamètres variables pour monter des hublots et des traversées.

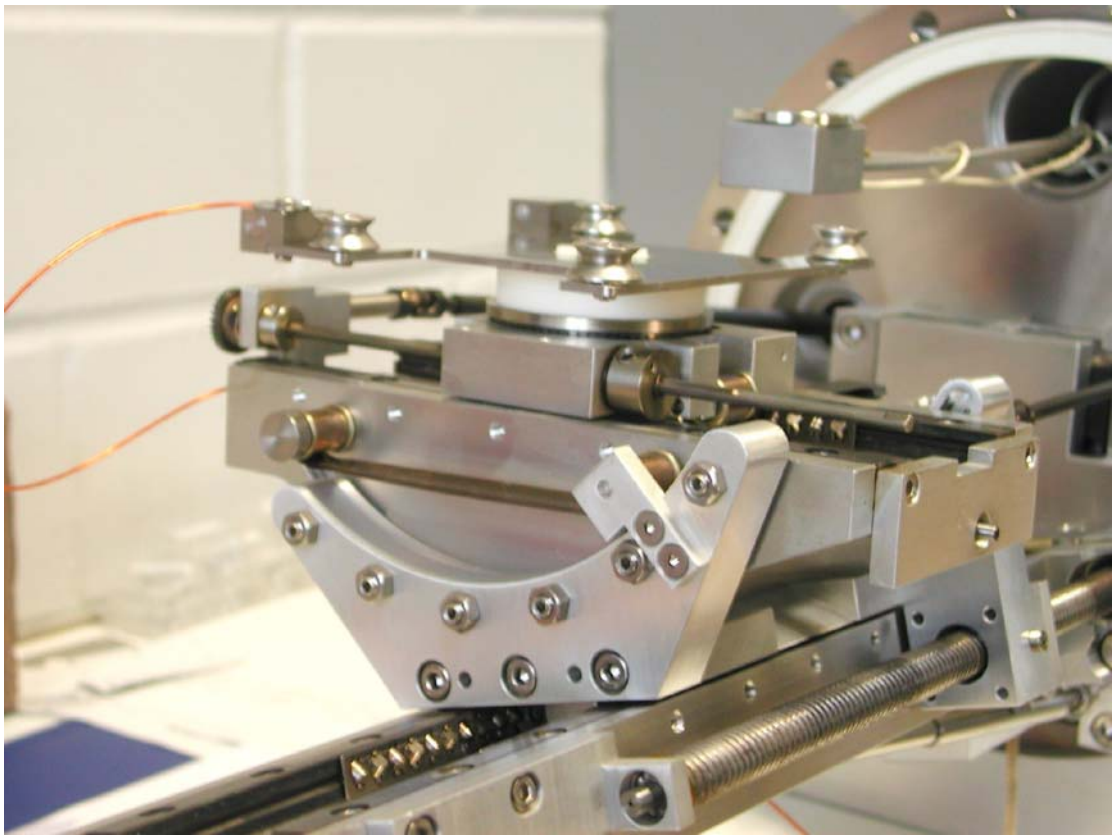


Fig. 3.11 : Photo du manipulateur.

Le système de pompage a également été fourni par IonToF. Il comprend une pompe primaire qui est relié à un réservoir sous vide primaire. Ce dernier est relié à une petite pompe turbomoléculaire qui joint les pompes turbomoléculaires de la chambre principale, de la chambre d'introduction et du canon Cs^+. En plus, deux pompes ioniques sont montées sur le spectromètre de masse et une sur la source Ga^+.

Le manipulateur permet de déplacer l'échantillon dans les trois directions x, y et z, d'effectuer des rotations autour de l'axe z et de l'incliner par rapport à l'axe x. Le porte-échantillon de 7,5 cm par 10 cm peut porter un échantillon de

taille importante, soit plusieurs petits échantillons. Il est isolé électriquement afin de pouvoir polariser l'échantillon (4500 V) (Fig. 3.11).

3.5. Spectromètre de masse

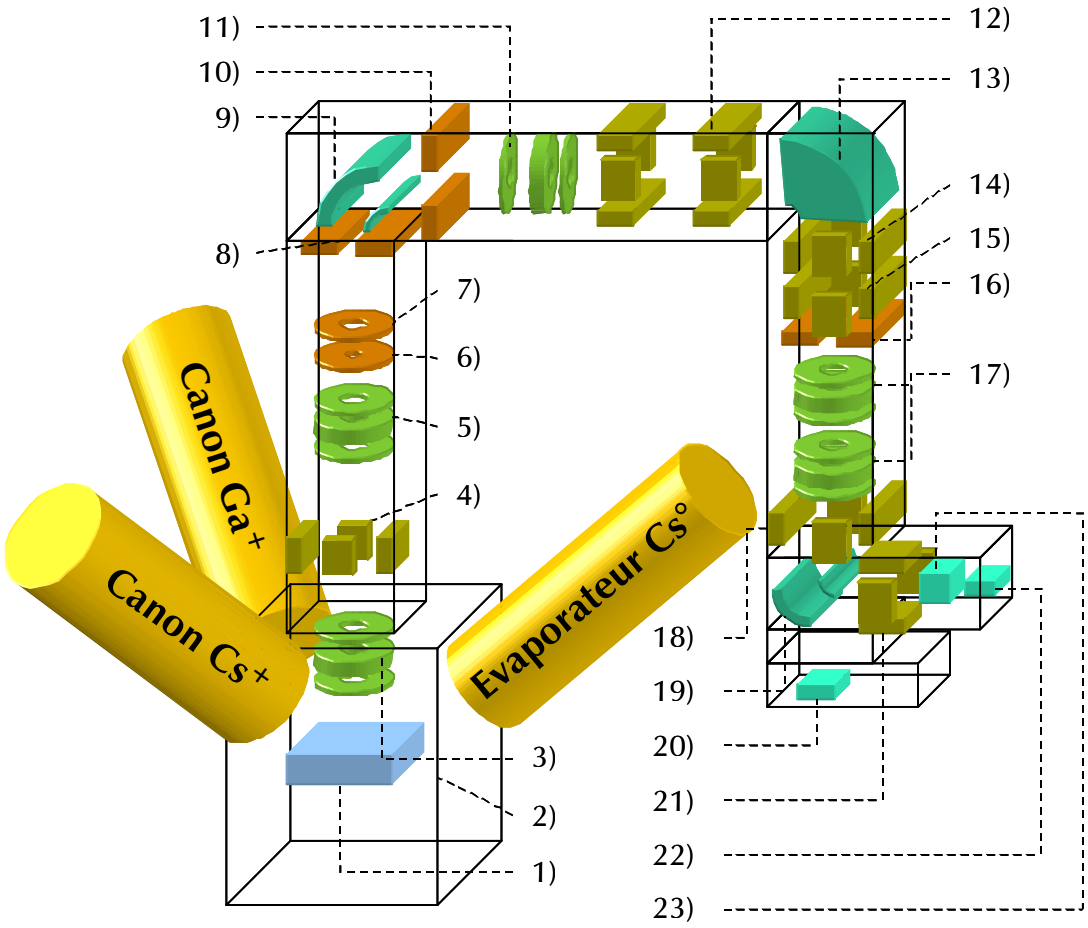
Le spectromètre de masse a été livré par CAMECA. Il s'agit du spectromètre des machines IMS 4f qui a été légèrement modifié (Fig. 3.12). Il sert à filtrer les ions secondaires et à les transporter vers les différents détecteurs.

Les ions secondaires sont extraits par un champ électrique important. Pour créer ce champ, une tension de 4500 V pour les ions secondaires positifs et de –4500 V pour les ions secondaires négatifs est appliquée entre l'échantillon et l'électrode d'extraction. L'électrode d'extraction est formée par la première électrode de la lentille d'immersion.

Pour adapter le spectromètre de masse aux besoins de la CMS, il a dû être modifié. Les spectromètres des machines CAMECA présentent une lentille d'extraction – immersion plate qui est encombrante et laisse peu de place pour les canons. Comme la CMS comporte deux canons ioniques et l'évaporateur à césium neutre, la lentille a dû être adaptée à cette nouvelle géométrie.

La configuration lentille d'extraction – immersion et lentille de transfert permet de conserver l'information sur l'origine des différents ions secondaires et de projeter des images virtuelles au niveau du diaphragme de champ et de la fente d'entrée du secteur électrostatique. Le diaphragme de champ sert à délimiter la zone analysée. Il comporte des diamètres variables de 400 μm, 750 μm et 1800 μm.

Le diaphragme de contraste se situe au niveau d'un plan cross-over. Il comporte quatre diaphragmes avec des diamètres de 20 μm, 50 μm, 150 μm et 400 μm. Au niveau du plan du cross-over, les ions secondaires à énergie latérale élevée se retrouvent à la périphérie du faisceau et sont éliminés par le diaphragme. L'élimination des ions secondaires à énergie latérale élevée conduit à des images ioniques avec une meilleure résolution latérale, par contre la transmission du spectromètre diminue en même temps.



1) Echantillon
2) Chambre d'analyse
3) Lentille d'immersion
4) Plaques de transfert dynamique
5) Lentille de transfert
6) Diaphragme de contraste
7) Diaphragme de champ
8) Fente d'entrée
9) Secteur électrostatique
10) Fente en énergie
11) Lentille du spectromètre
12) Déflecteur 1
13) Secteur magnétique
14) Déflecteur 2
15) Stigmateur
16) Fente de sortie
17) Lentille de projection 1et 2
18) Déflecteur 3
19) Secteur électrostatique
20) Galette à microcanaux / écran fluorescent
21) Déflecteur de détection
22) Multiplicateur d'électrons
23) Cage de Faraday

Fig. 3.12 : Schéma du spectromètre de masse avec les détails sur les composantes optiques.

La séparation des différentes masses se fait dans la partie secteur électrostatique – secteur magnétique. A la sortie du secteur magnétique, les ions secondaires de même masse mais pas nécessairement de même énergie se trouvent regroupés ensemble (voir paragraphe 1.4.1). La fente en énergie derrière le secteur électrostatique permet de réduire la bande passante en énergie et de réaliser des diagrammes de la distribution énergétique avec une bonne résolution.

Si le secteur électrostatique à la sortie du spectromètre est éteint, les deux lentilles de projection projettent une image ionique achromatique de la surface de l'échantillon sur la galette à microcanaux. Ceci constitue le mode microscope. Si ce secteur est allumé les ions secondaires sont focalisés sur la cage de Faraday ou le multiplicateur à électrons. Ces détecteurs ne sont pas sensibles à la position du faisceau primaire sur l'échantillon et l'imagerie ionique devient seulement possible après avoir synchronisé balayage et détection. Dans ce cas, la machine fonctionne en mode microsonde.

La transmission du spectromètre de masse dépend du réglage des différentes composantes optiques, du diamètre des différents diaphragmes, mais également de la distance ente la surface de l'échantillon et l'électrode d'extraction. La distance optimale est de 2,5 mm et peut être utilisée dans le mode secondaire positif. Dans le mode secondaire négatif, cette distance doit être augmentée à 3,5 mm. Pour une distance plus faible, le faisceau primaire ne peut pas être centré sur l'axe optique du spectromètre de masse.

3.6. Détecteurs

Trois types de détecteurs sont installés sur la CMS (Fig. 3.12). La galette à microcanaux sert à régler le spectromètre de masse. Ceci est accompli si une image ionique nette de la surface de l'échantillon est obtenue. Normalement, ce réglage est réalisé avec une grille aluminium / cuivre avec une périodicité de 25 μm.

Les courants d'ions secondaires avec des intensités entre 10^6 coups/s et $5{\cdot}10^9$ coups/s sont mesurés sur la cage de Faraday. Le multiplicateur à électrons mesure des intensités inférieures à $2{\cdot}10^6$ coups/s. Comme le

rendement du multiplicateur d'électrons dépend de la masse des ions secondaires incidents et comme l'irradiation ionique conduit à une dégradation de ce rendement, son gain est réglé pour s'adapter à la cage de Faraday.

3.7. Résumé des conditions expérimentales

Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau 3.1.

Porte-échantillon	Tension	-4500 V
	Distance surface échantillon – électrode d'extraction	3,5 mm
Canon Cs^+	Energie d'impact	13 keV
	Angle d'incidence	≈ 35°
	Courant primaire	4-20 nA
Canon Ga^+	Energie d'impact	32,5 keV
	Angle d'incidence	≈40°
	Courant primaire	0.1-10 nA
Evaporateur Cs°	Vitesse de dépôt	0,4-4,4 Å

Tableau 3.1 : Résumé des conditions expérimentales.

3.8. Références bibliographiques

[3.1] T. Matsunaga, S. Yoshikawa, K. Tsukamoto, Surf. Sci., 515 (2002) 390

[3.2] J. K. Norskov, B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B, 19(11) (1979) 5661

[3.3] P. A. W. van der Heide, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 97-100

[3.4] J. Scholtes, Fresenius' J. Anal. Chem., 353 (1995) 499

[3.5] H. Gnaser, Appl. Surf. Sci., 203-204 (2003) 78-81

[3.6] K. Wittmaack, Surf. Sci., 126 (1983) 573

[3.7] P. A. W. van der Heide, Surf. Science, 555 (2004) 193-208

[3.8] T. Wirtz, B. Duez, H.-N. Migeon, H. Scherrer, Int. J. Mass Spectrom., 209 (2001) 57

[3.9] T. Wirtz, H.-N. Migeon, H. Scherrer, Int. J.Mass Spectrometry, 225 (2003) 135-153

[3.10] T. Wirtz, H.-N. Migeon, Surf. Science, 557 (2004) 57-72

[3.11] T. Wirtz, H.-N. Migeon, Surf. Science, 561 (2004) 200-207

[3.12] T. Wirtz, H.-N. Migeon, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 940-944

[3.13] T. Wirtz, H.-N. Migeon, Appl. Surf. Sci., 222 (2004) 186-197

[3.14] P. Philipp, T. Wirtz, H.-N. Migeon, H. Scherrer, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 754-757

[3.15] T. Wirtz, Thèse de doctorat, INPL 2002

[3.16] D. A. Dahl, "SIMION for the personal computer in reflection", Int. J. Mass Spectrom. 200 (2000) 3-25.

[3.17] Inficon 750-211-G1

Chapitre 4
Bombardement X^+/dépôt de Cs°

4.1. Introduction

Le bombardement avec des ions primaires et le dépôt simultané de césium neutre ont été découplés afin de pouvoir faire varier la concentration surfacique en césium sur toute la gamme des concentrations et de garder la possibilité de choisir librement le type de bombardement primaire en fonction de l'application envisagée. Dans ce chapitre, cette possibilité technique de découplage va être utilisée pour étudier la variation de la sensibilité de l'analyse des ions secondaires négatifs. Cette dernière est étudiée en fonction de la concentration en césium pour le bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° (Ga^+ / Cs°) et pour le bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° (Cs^+ / Cs°). La concentration surfacique en césium est adaptée en modifiant la densité de bombardement ionique et en maintenant la vitesse de dépôt de césium neutre. Le but est de minimiser, voire même de contourner l'effet de matrice. En même temps la variation des sensibilités des ions secondaires négatifs va être comparée au modèle à tunnel électronique.

L'effet du césium sur la sensibilité de l'analyse des ions secondaires négatifs est bien connu, mais jusqu'à présent les études se sont limitées sur l'évolution de la concentration en césium lors du régime transitoire. Ces travaux utilisent surtout le bombardement Cs^+ pour étudier l'émission des clusters secondaires négatifs [4.1-4.3], l'effet du bombardement à faible énergie [4.4-4.6] et les mécanismes de formation d'ions [4.7-4.11]. Le dépôt de césium neutre a également été utilisé, mais sans pouvoir déterminer la sensibilité et la concentration surfacique en césium de manière précise [4.12-4.14].

4.2. Définitions

4.2.1. Le rendement de pulvérisation

Dans le domaine du SIMS, le rendement de pulvérisation est défini comme le nombre d'atomes pulvérisés par ion incident :

$$Y = \frac{N_{atomes\ pulvérisés}}{N_{Ions\ incidents}} \qquad (4.1)$$

Cette équation peut être réécrite en utilisant des grandeurs facilement mesurables :

$$Y = \frac{S \cdot d \cdot \rho \cdot e}{I_p \cdot t} \qquad (4.2)$$

Où S est la surface irradiée, d la profondeur du cratère, ρ la densité atomique de la cible, e la charge élémentaire, I_p le courant primaire et t le temps de bombardement.

Lors de nos expériences, le rendement de pulvérisation n'est pas celui de la matrice vierge car le dépôt de césium introduit une quantité non négligeable de matière dans le système. Ainsi le césium déposé et l'élément de la matrice doivent être pulvérisés. Pour des vitesses de dépôt élevées la quantité de césium à pulvériser devient importante et le rendement de pulvérisation diminue (voir paragraphe 4.5.2.1).

4.2.2. L'intensité du signal secondaire négatif M^-

L'intensité des signaux secondaires négatifs dépend du courant primaire I_p, du rendement de pulvérisation Y, de la concentration de l'élément M dans le substrat c_M, de la probabilité d'ionisation de l'élément M β_M^- et de la transmission du spectromètre pour cet élément M η_M :

$$I_M = I_p \cdot Y \cdot c_M \cdot \beta_M^- \cdot \eta_M \qquad (4.3)$$

Le courant primaire ne désigne pas le courant primaire total qui arrive dans la zone irradiée, mais seulement la partie du courant primaire qui irradie la zone analysée (Fig. 4.1).

La seule grandeur qui est constante lors des expériences est la transmission du spectromètre. La densité de courant dans la zone analysée est changée en laissant le courant primaire constant et en modifiant la taille de la surface irradiée. La vitesse de dépôt de césium neutre est constante. Les différentes densités d'irradiation conduisent à des rendements de pulvérisation variables. De cette manière, la concentration surfacique en césium et la probabilité d'ionisation de l'élément M changent.

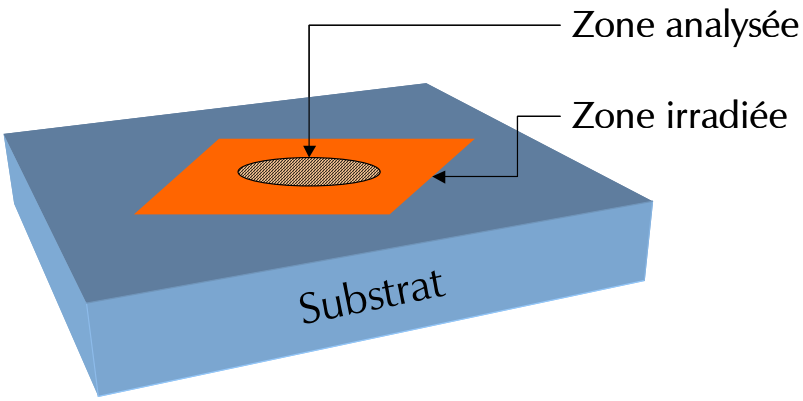


Fig. 4.1: Schémas définissant la zone irradiée et la zone analysée.

4.2.3. Le rendement utile

Dans les travaux de cette thèse, la sensibilité des analyses est tracée à l'aide du rendement utile. Celui-ci est défini comme le rapport entre le nombre d'ions d'une espèce chimique détectés et le nombre d'atomes de la même espèce pulvérisés :

$$UY = \frac{N_{Ions\ détectés\ de\ l'élément\ X}}{N_{Atomes\ pulvérisés\ de\ l'élément\ X}} \qquad (4.4)$$

Suivant l'application envisagée, cette équation peut prendre plusieurs formes. Si l'élément analysé est un élément de la matrice, l'équation prend la forme suivante :

$$UY = \frac{I_s \cdot t}{\frac{\pi}{4} \cdot d \cdot \rho \cdot \phi^2 \cdot R} \qquad (4.5)$$

Où I_s est l'intensité des ions secondaires, t le temps d'acquisition, d la profondeur du cratère, ρ la densité de la cible, ϕ le diamètre de la zone analysée et R le rapport isotopique.

Dans le cas d'un implant, l'équation prend la forme suivante :

$$UY = \frac{\int I(t)dt}{\frac{\pi}{4} \cdot D_{imp} \cdot \phi^2} \qquad (4.6)$$

Où I est l'intensité instantanée de l'ion secondaire, D_{imp} la dose implantée et ϕ le diamètre de la zone analysée.

4.2.4. Les paramètres caractéristiques de la concentration surfacique en Cs

4.2.4.1. Introduction

L'étude de la variation de la sensibilité de l'analyse des ions secondaires négatifs en fonction de la concentration surfacique en césium est possible seulement si cette concentration peut être déterminée. Or la détermination directe de la concentration surfacique est impossible sur la machine CMS. C'est pourquoi elle est caractérisée par l'intermédiaire d'un paramètre défini par des grandeurs expérimentales faciles à déterminer : la vitesse d'érosion dans le substrat et la vitesse de dépôt de césium neutre. Ce paramètre doit être déterminé pour le bombardement Ga^+ / Cs° et pour le bombardement Cs^+ / Cs°.

4.2.4.2. Bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° : τ

Le paramètre τ caractérise la concentration surfacique en césium pour le bombardement Cs^+ / Cs°. La concentration en césium peut être considérée comme une concentration moyenne dans un certain volume :

$$C_{Cs} = \frac{n_{Cs}}{n_{Cs} + n_M + n_{Ga}} \qquad (4.7)$$

où C_{Cs} est la concentration surfacique en Cs, n_{Cs} le nombre d'atomes de césium déposés, n_M le nombre d'atomes pulvérisés de la cible et n_{Ga} le nombre d'atomes Ga implantés par le bombardement primaire. Le césium se trouve principalement en surface et le mélange avec les atomes de la cible est seulement induit par le bombardement Ga^+ (Fig. 4.2).

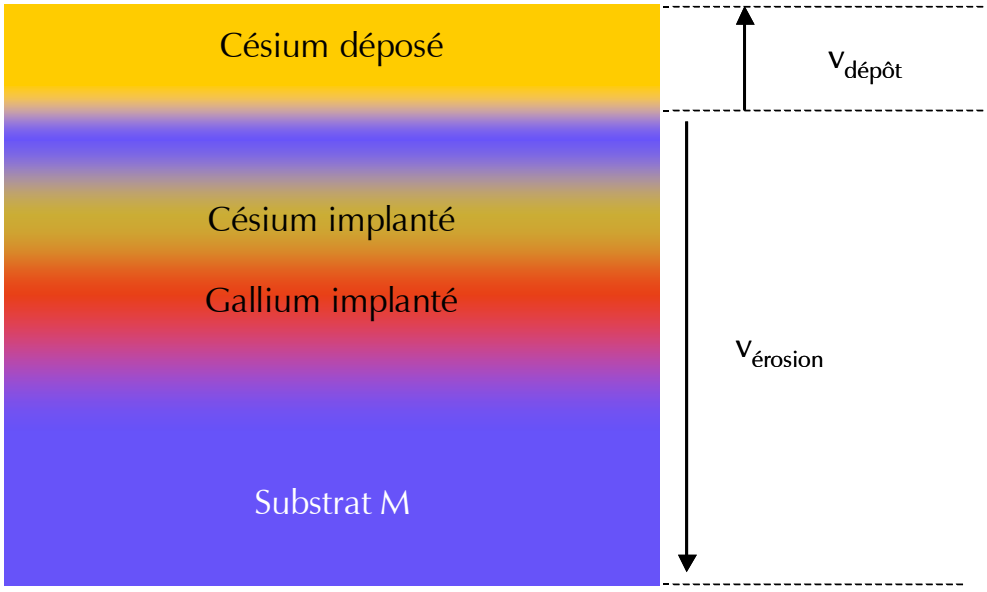


Fig. 4.2 : Schéma vitesse d'érosion – vitesse de dépôt de césium neutre pour le bombardement Ga^+ / Cs°.

La grandeur τ, qui ne dépend que de paramètres analytiques faciles à déterminer, a été définie de la manière suivante :

$$\tau = \frac{V_{érosion}}{V_{dépôt}} \qquad (4.8)$$

Où $v_{érosion}$ est la vitesse d'érosion de la surface de la cible sans dépôt de césium neutre et $v_{dépôt}$ est la vitesse de dépôt de césium neutre.

La vitesse d'érosion est obtenue par l'intermédiaire des conditions du bombardement primaire :

$$v_{érosion} = \frac{j \cdot Y}{\rho_M \cdot e} \qquad (4.9)$$

Où *j* est la densité du courant primaire, *Y* le rendement de pulvérisation pour une cible dans des conditions de bombardement sans dépôt de césium, ρ_M la densité de la cible et *e* la charge élémentaire. Le rendement de pulvérisation est défini par l'équation 4.3.

En prenant :

$$n_{Cs} = v_{dépôt} \cdot \rho_{Cs} \cdot S \cdot t\,, \tag{4.10}$$

$$n_M = \left(v_{érosion} - v_{dépôt}\right) \cdot \rho_M \cdot S \cdot t \tag{4.11}$$

et $$n_{Ca} = \frac{j \cdot S \cdot t}{e}\,, \tag{4.12}$$

l'équation 4.7 peut être réécrite sous la forme suivante :

$$C_{Cs} = \frac{v_{dépôt} \cdot \rho_{Cs} \cdot S \cdot t}{v_{dépôt} \cdot \rho_{Cs} \cdot S \cdot t + \left(v_{érosion} - v_{dépôt}\right) \cdot \rho_M \cdot S \cdot t + \dfrac{j \cdot S \cdot t}{e}} \tag{4.13}$$

Où ρ_{Cs} est la densité atomique du césium, *S* la surface irradiée, *t* le temps d'irradiation.

En introduisant les équations 4.8 et 4.9, l'équation 4.13 peut être mise sous la forme suivante :

$$C_{Cs} = \frac{1}{1 + (\tau - 1) \cdot \dfrac{\rho_M}{\rho_{Cs}} + \dfrac{\tau}{Y} \cdot \dfrac{\rho_M}{\rho_{Cs}}} \tag{4.14}$$

Lorsque τ tend vers l'infini :

$$\lim_{\tau \to +\infty} C_{Cs} = 0 \tag{4.15}$$

Le dépôt de césium neutre devient négligeable et le système est dominé par la pulvérisation.

Lorsque τ tend vers 1 où la vitesse d'érosion et la vitesse de dépôt sont identiques :

$$\lim_{\tau \to 1} C_{Cs} = \frac{1}{1 + \frac{1}{Y} \cdot \frac{\rho_M}{\rho_{Cs}}} = \frac{Y \cdot \rho_{Cs}}{Y \cdot \rho_{Cs} + \rho_M} = K \qquad (4.16)$$

Dans ce cas, la concentration tend vers une constante qui dépend du rendement de pulvérisation du substrat. Si le rendement de pulvérisation est important, la contribution des atomes de la cible devient nulle (voir équation 4.14). et la concentration tend vers 1.

Ainsi, la concentration surfacique en césium est une fonction de τ et non une fonction de $v_{érosion}$ ou de $v_{dépôt}$ respectivement. τ permet de suivre les variations du rendement utile qui sont liées à des changements de la concentration surfacique en césium. Un paramètre τ élevé signifie que la vitesse d'érosion prédomine, alors que des valeurs plus faibles indiquent que la vitesse de dépôt gagne en importance (Fig. 4.3).

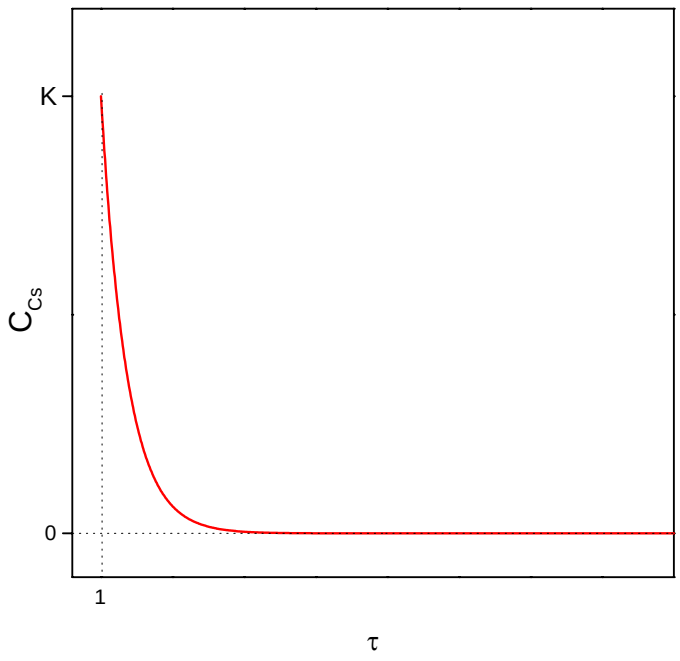


Fig. 4.3 : Evolution de la concentration surfacique en césium en fonction de τ pour le bombardement Ga^+ / Cs°.

Lors des expériences, la vitesse de dépôt de césium neutre est déterminée à l'aide d'une balance à quartz.

4.2.4.3. Bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° : T

Pour le bombardement Cs^+ / Cs° le paramètre τ ne peut plus être utilisé car l'introduction du césium se fait maintenant par le dépôt de césium neutre et par l'implantation de Cs^+. La concentration surfacique en césium peut être calculée en première approximation comme la somme des deux contributions :

$$C_{Cs} = C_{Cs^0} + C_{Cs^+} \qquad (4.18)$$

où C_{Cs^0} est la concentration due au dépôt de césium neutre et C_{Cs^+} la concentration due à l'implantation des ions Cs^+. Cette relation est seulement une première approximation car les atomes Cs apportés par les deux méthodes se retrouvent à des profondeurs différentes dans le substrat. La concentration C_{Cs} est à considérer comme une valeur moyenne (Fig. 4.4).

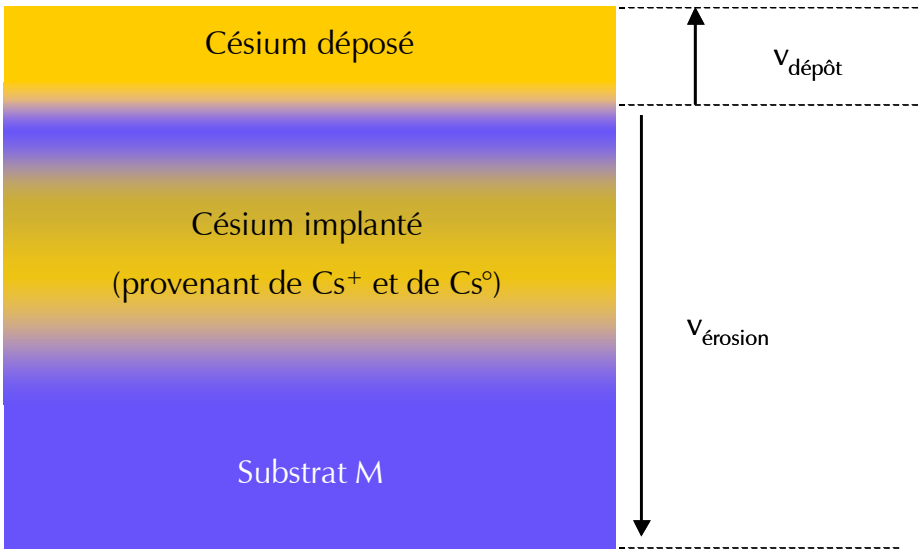


Fig. 4.4: Schéma vitesse d'érosion – vitesse de dépôt de Cs° pour le bombardement Cs^+ / Cs°.

La composante de la concentration qui est due au dépôt de césium neutre peut être exprimée de façon analogue au cas du bombardement Ga^+ / Cs° (voir équation 4.13). La composante due à l'implantation du Cs^+ est fonction du rendement de pulvérisation et donc des conditions de bombardement. Elle peut être calculée par l'équation suivante :

$$C_{Cs^+} = \frac{1}{1+Y} \qquad (4.19)$$

Où *Y* est le rendement de pulvérisation. Cette équation a été vérifiée expérimentalement et théoriquement [4.18].

Ainsi C_{Cs^+} est constante dans les conditions expérimentales bien déterminées des travaux de cette thèse. En intégrant les équations 4.13 et 4.19, l'équation 4.18 peut être mise sous la forme suivante :

$$C_{Cs} = \frac{v_{dépôt} \cdot \rho_{Cs} \cdot S \cdot t}{v_{dépôt} \cdot \rho_{Cs} \cdot S \cdot t + \left(v_{érosion} - v_{dépôt}\right) \cdot \rho_M \cdot S \cdot t + \frac{j \cdot S \cdot t}{e}} + \frac{1}{1+Y} \qquad (4.20)$$

Le paramètre T est défini suivant le même principe que le paramètre τ :

$$\mathrm{T} = \frac{v_{érosion}}{v_{dépôt}} \qquad (4.21)$$

Où $v_{érosion}$ est la vitesse d'érosion de la surface de la cible et $v_{dépôt}$ est la vitesse de dépôt de césium neutre. La vitesse d'érosion est obtenue par l'intermédiaire des conditions du bombardement primaire (équations 4.2 et 4.9). La vitesse d'érosion est calculée sans tenir compte du dépôt de césium neutre (Fig. 4.4).

En insérant les équations 4.9 et 4.21 dans 4.20 :

$$C_{Cs} = \frac{1}{1+(\mathrm{T}-1)\cdot\frac{\rho_M}{\rho_{Cs}} + \frac{\mathrm{T}}{Y}\cdot\frac{\rho_M}{\rho_{Cs}}} + \frac{1}{1+Y} \qquad (4.22)$$

Cette équation se présente sous la même forme que l'équation 4.14. Elle comporte cependant un terme supplémentaire qui provient de l'irradiation Cs^+.

Lorsque T tend vers l'infini :

$$\lim_{\mathrm{T}\to+\infty} C_{Cs} = \frac{1}{1+Y} \qquad (4.23)$$

Ainsi la contribution de césium neutre dans la concentration surfacique devient négligeable devant la quantité de césium implanté par le bombardement Cs^+ et le système se comporte comme sous bombardement Cs^+ (Fig. 4.5).

Lorsque T tend vers 1 :

$$\lim_{T\to 1} C_{Cs} = \frac{1}{1+\frac{1}{Y}\cdot\frac{\rho_M}{\rho_{Cs}}} + \frac{1}{1+Y}$$
$$= \frac{Y^2 + 2Y + \frac{\rho_M}{\rho_{Cs}}}{Y^2 + \left(1+\frac{\rho_M}{\rho_{Cs}}\right)\cdot Y + \frac{\rho_M}{\rho_{Cs}}} \qquad (4.24)$$
$$= K'$$

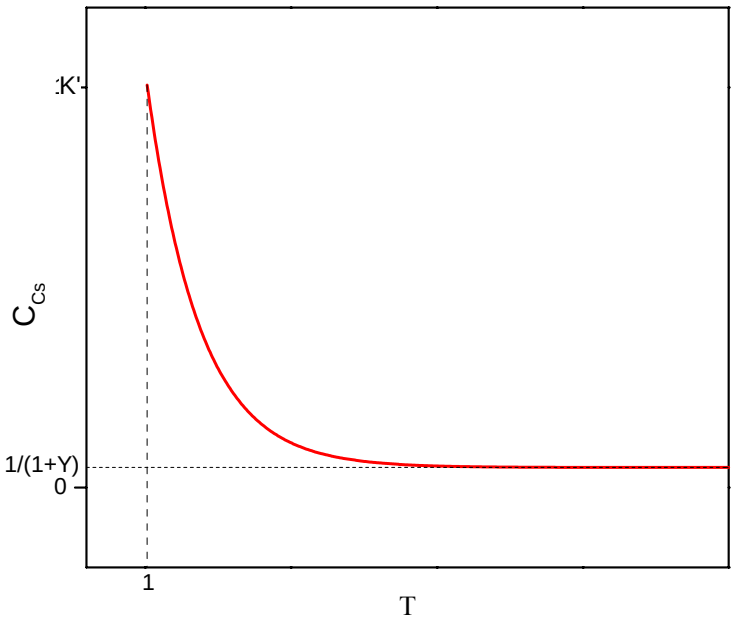


Fig. 4.5: Evolution de la concentration surfacique en césium en fonction de T pour le bombardement Cs^+ / $Cs°$.

De nouveau la limite tend vers une constante K' qui dépend du rendement de pulvérisation. Si le rendement de pulvérisation est important, le terme de la contribution des atomes M du substrat devient négligeable et la surface se recouvre complètement de césium. L'équation 4.24 devient :

$$\lim_{T\to 1} C_{Cs} = 1 \qquad (4.25)$$

Ainsi le paramètre T permet de caractériser la concentration surfacique en césium. Il a été défini de la même manière que le paramètre τ mais en tenant compte de l'implantation du césium par le bombardement primaire.

4.3. Les incertitudes expérimentales

La détermination exacte de l'incertitude expérimentale des grandeurs telles que le rendement utile, le rendement de pulvérisation et les paramètres caractéristiques de la concentration surfacique en césium τ et T est compliquée. En effet, l'erreur sur les différents paramètres qui interviennent dans le calcul de ces grandeurs est mal connue.

D'une part l'incertitude absolue sur la mesure de la profondeur des cratères est mal connue. Dans le cas des cratères à fond plat elle a été estimée autour de 5 nm. Pour des cratères à fond rugueux, elle se situe autour de 15 nm. L'incertitude relative peut ainsi devenir très importante aux faibles valeurs de τ et de$T$, surtout s'il s'agit d'échantillons polycristallins (Fig. 4.6).

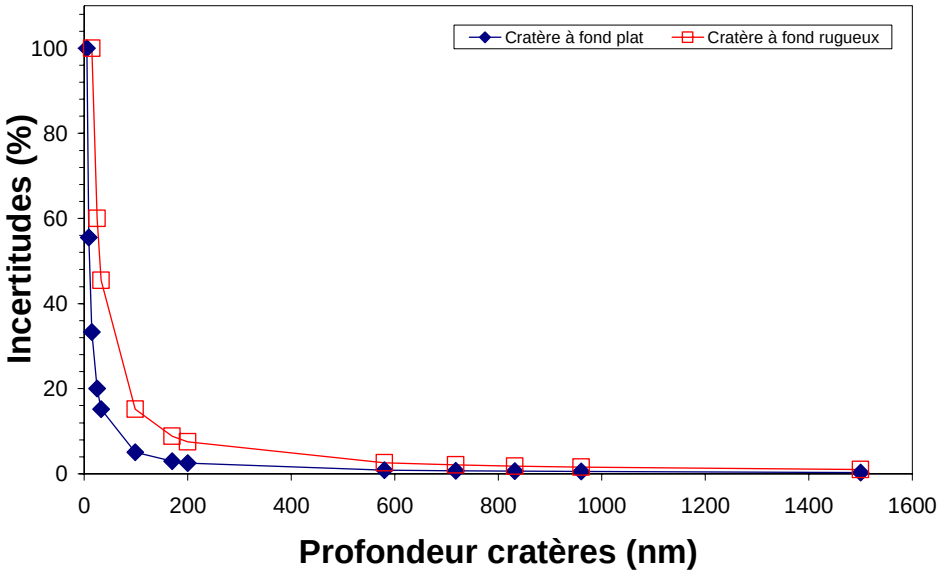


Fig. 4.6 : Evolution de l'incertitude expérimentale sur la mesure de la profondeur des cratères en fonction de cette profondeur.

L'incertitude sur la détermination de la largeur, respectivement de la longueur, des cratères est indépendante de la formation de la rugosité et elle a été estimée autour de 5 µm. Pour toute taille de cratère, cette incertitude est relativement faible par rapport aux dimensions des cratères qui varient entre 30 µm et 250 µm (Fig. 4.7).

L'incertitude expérimentale de la vitesse de dépôt de Cs° est la plus faible. Elle se situe entre 2% et 8% lors des expériences (Fig. 4.8).

Par la suite les résultats expérimentaux du rendement de pulvérisation et du rendement utile seront représentés en fonction des paramètres τ et T. Ces trois types de grandeurs seront soumis à des incertitudes non négligeables, mais par manque d'une détermination exacte, les incertitudes ne seront pas représentées sur les graphiques.

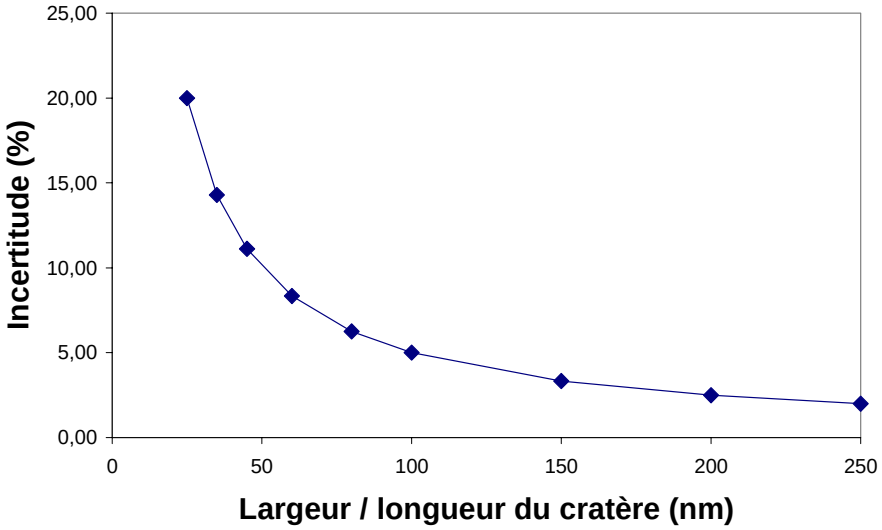


Fig. 4.7 : Evolution de l'incertitude expérimentale sur la mesure de la largeur des cratères en fonction de cette largeur.

Les paramètres τ et T contiennent aussi bien l'incertitude sur la mesure la profondeur du cratère que celle sur la détermination de la vitesse de dépôt de Cs°. L'incertitude sur ces paramètres sera la plus importante pour les faibles valeurs de τ et de T où les cratères ont des profondeurs faibles. Le dépôt de Cs° apporte l'erreur la plus faible et de plus la vitesse de dépôt est constante au sein d'une même série de mesure. Ainsi l'incertitude relative peut atteindre 104% pour des valeurs faibles de τ alors qu'elle se situe autour de 10% pour des valeurs élevées de τ.

La détermination du rendement de pulvérisation est liée à la détermination du volume du cratère et à celle du courant primaire. Cette dernière est faible et l'incertitude relative sur le rendement de pulvérisation est donc du même ordre que l'incertitude relative sur les paramètres τ et de T.

L'incertitude sur le rendement utile provient seulement de la détermination du volume des cratères et varie donc de la même manière que celle pour le rendement de pulvérisation.

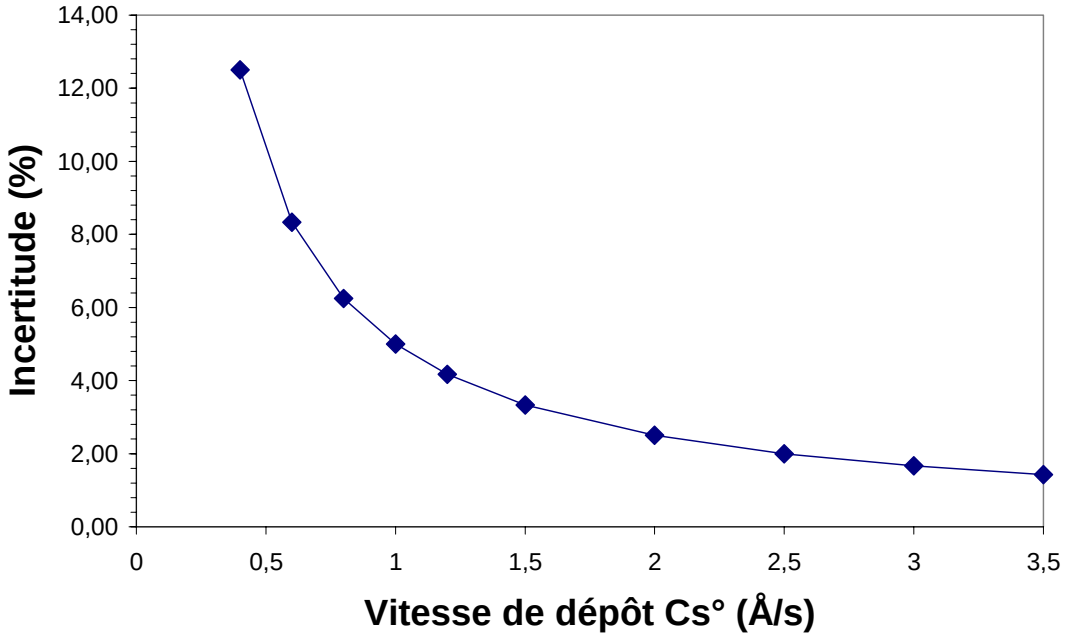


Fig. 4.8 : Evolution de l'incertitude expérimentale sur la détermination de la vitesse de dépôt de Cs° en fonction de la vitesse de dépôt de Cs°.

4.4. Conditions expérimentales

Les expériences ont été effectuées avec deux types d'ions primaires : le gallium Ga^+ et le césium Cs^+. Ceci conduit au bombardement Ga^+ / Cs° et au bombardement Cs^+ / Cs°. Lors des expériences, les deux canons et la machine CMS a été utilisés dans les conditions suivantes :

Tension échantillon	-4500 V
Energie d'impact Ga^+	32500 eV
Energie d'impact Cs^+	13000 eV
Fréquences de balayage	20 kHz
Distance échantillon. – lentille d'extraction	3,5 mm

Tableau 4.1 : Conditions expérimentales

Afin de pouvoir centrer le faisceau primaire sur l'axe de la lentille d'extraction, la distance entre échantillon et le nez de la lentille d'extraction a été fixée à 3,5 mm.

Le temps de rétention du césium sur un substrat pourrait jouer sur la concentration de césium. Ce paramètre peut être étudié par des fréquences de balayage différentes. Des expériences sur ce paramètre ont été réalisées sur du silicium. Sur ce substrat, les séries de mesures ont été réalisées avec des fréquences de 2 et 20 kHz.

Les substrats qui servent de standards sont Si, Al, Ni, GaAs et InP. Si, Al et Ni ont été choisis à cause de leur travail de sortie électroniques différentes. Al et Si l'ont été à cause de leur faible travail de sortie électronique (4,28 eV [4.15] et 4.85 eV [4.15]) et Ni à cause de son travail de sortie plus élevé (5,15 eV [4.16]). Deux composés binaires ont été choisis (GaAs et InP), dont un avec un travail de sortie des électrons élevés (GaAs, 5,3 eV [4.17]). Aucune information sur le travail de sortie de InP n'a pu être trouvée.

Le rendement utile est déterminé pour les ions secondaires issus de ces matrices. Les vitesses d'érosion et les vitesses de dépôt pour les différentes matrices sont indiquées dans le tableau 4.2 :

		Vitesse d'érosion (Å/s)	**Vitesse de dépôt de Cs° (Å/s)**
Si	$Ga^+/Cs°$	1,6 – 25,0	0,7 – 3,0
	$Cs^+/Cs°$	1,4 – 80,6	0,4 – 1,6
GaAs	$Cs^+/Cs°$	0,2 – 5,4	0,5
InP	$Ga^+/Cs°$	0,3 – 86,7	0,4 – 0,5
	$Cs^+/Cs°$	0,3 – 24,8	0,4
Al	$Ga^+/Cs°$	0,01 – 18,5	0,5 – 0,6
	$Cs^+/Cs°$	0,04 – 4,4	0,5
Ni	$Ga^+/Cs°$	0,08 – 14,6	0,5
	$Cs^+/Cs°$	0,03 – 5,1	0,5

Tableau 4.2: Les vitesses d'érosion et les vitesses de dépôts pour les différentes matrices.

Pour GaAs, le bombardement Ga^+ / Cs° menait à une rugosité importante du fond de cratère et l'exploitation des données était impossible.

4.5. Bombardement Ga^+ / dépôt de Cs°

4.5.1. Introduction

Le bombardement Ga^+ / Cs° sur les différentes matrices doit permettre de suivre l'évolution du rendement utile des ions secondaires issus de la matrice en fonction de la concentration surfacique en césium. Lors des expériences, la vitesse de dépôt de césium neutre est constante. Le courant primaire est également constant et la vitesse d'érosion est ajustée en modifiant la taille de la zone balayée.

Les résultats sont présentés plus en détail pour le substrat de silicium. Comme le raisonnement est le même pour tous les substrats, seule l'évolution du rendement utile en fonction du paramètre τ est donnée pour les autres.

4.5.2. Résultats pour Si

4.5.2.1. Variation du rendement de pulvérisation avec le paramètre τ

Le rendement de pulvérisation a été défini par les équations 4.1 et 4.2. Sa variation expérimentale en fonction du paramètre τ est représentée sur la figure 4.9. Plusieurs points intéressants peuvent être distingués sur ce graphique. Pour les valeurs élevées de τ, le rendement de pulvérisation est constant et l'effet du dépôt de césium neutre est négligeable.

Par contre, pour les faibles valeurs de τ, le rendement de pulvérisation chute rapidement. La vitesse de dépôt de césium neutre devient importante et la quantité de matière apportée par le dépôt devient du même ordre de grandeur que la quantité de matière pulvérisée par le bombardement primaire. Comme le nombre d'atomes qui peuvent être pulvérisés par l'ion incident est fini, la quantité de matière apportée par le dépôt de césium neutre n'est plus négligeable. La quantité de matière apportée par le dépôt peut même devenir plus important que la quantité de matière pulvérisée. Ceci conduit à une baisse du rendement de pulvérisation, puis à un dépôt de matière (rendement de pulvérisation négatif). Il y a donc formation de plateaux dans le zone irradiée (voir annexe D) (Fig. 4.9).

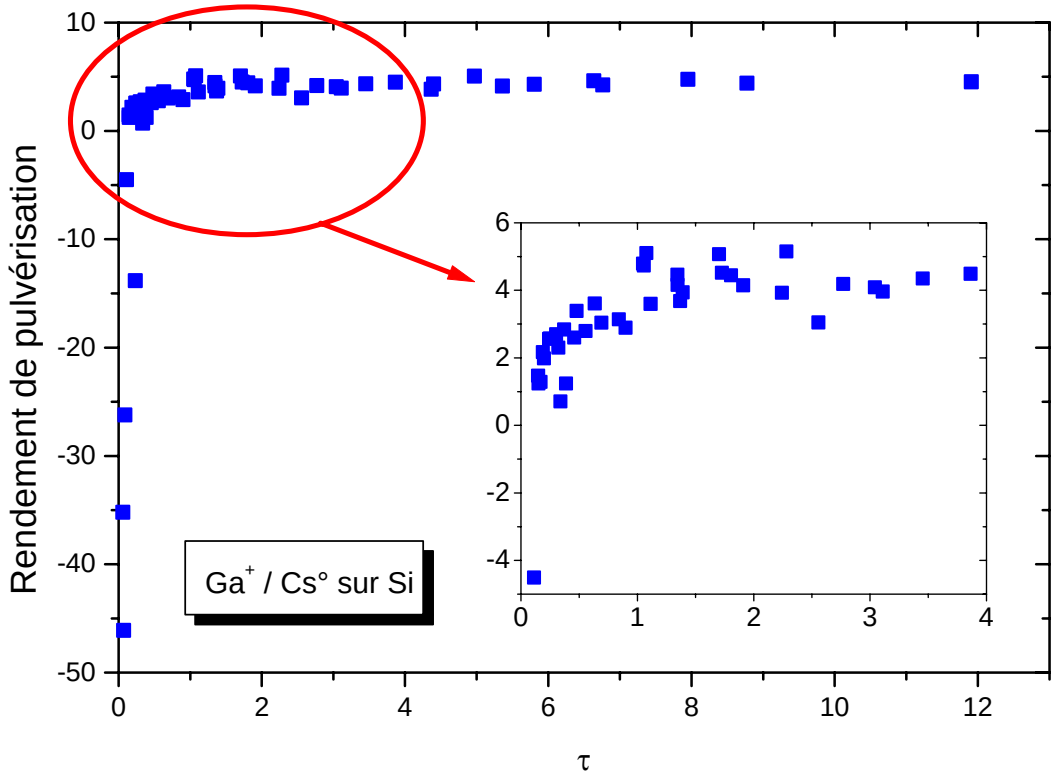


Fig. 4.9: Variation du rendement de pulvérisation en fonction de τ pour le bombardement Ga^+ / Cs° sur du silicium.

Afin d'obtenir la concentration surfacique en césium la plus élevée, la valeur de τ doit être ajustée à des valeurs qui correspondent à un rendement de pulvérisation légèrement positif. Or ceci est compliqué car dans cette zone la variation du rendement de pulvérisation en fonction de τ est très rapide.

4.5.2.2. Variation de l'intensité du signal secondaire avec le paramètre τ

Différentes séries d'expériences ont été réalisées avec des courants primaires différents et avec différentes vitesses de dépôt de césium neutre. Au sein d'une série seule la densité d'irradiation est ajustée en variant la surface de la zone balayée. L'intensité du signal secondaire $^{28}Si^-$ a été tracée en fonction du paramètre τ (Fig. 4.10). Les valeurs ont été enregistrées dans le régime d'équilibre.

La variation des intensités secondaires est décrite par l'équation 4.3. Deux types de variations peuvent être distingués sur le graphique (Fig. 4.10). D'une part l'intensité des signaux secondaires augmente rapidement pour les faibles valeurs de τ, ce qui est dû à la concentration surfacique élevée en césium et le gain en probabilité d'ionisation qui en résulte. En même temps, la concentration

surfacique en silicium et le rendement de pulvérisation diminuent. Par contre ces décroissances sont faibles devant la croissance exponentielle de la probabilité d'ionisation (équations 4.3 et 2.5). D'autre part l'intensité des signaux secondaires des séries 1, 2 et 4 augmente vers les valeurs élevées de τ. Ceci est dû à la croissance de la vitesse d'érosion et donc à une augmentation de la quantité de matière qui est pulvérisée. Dans cette zone la variation de la concentration surfacique en césium est faible.

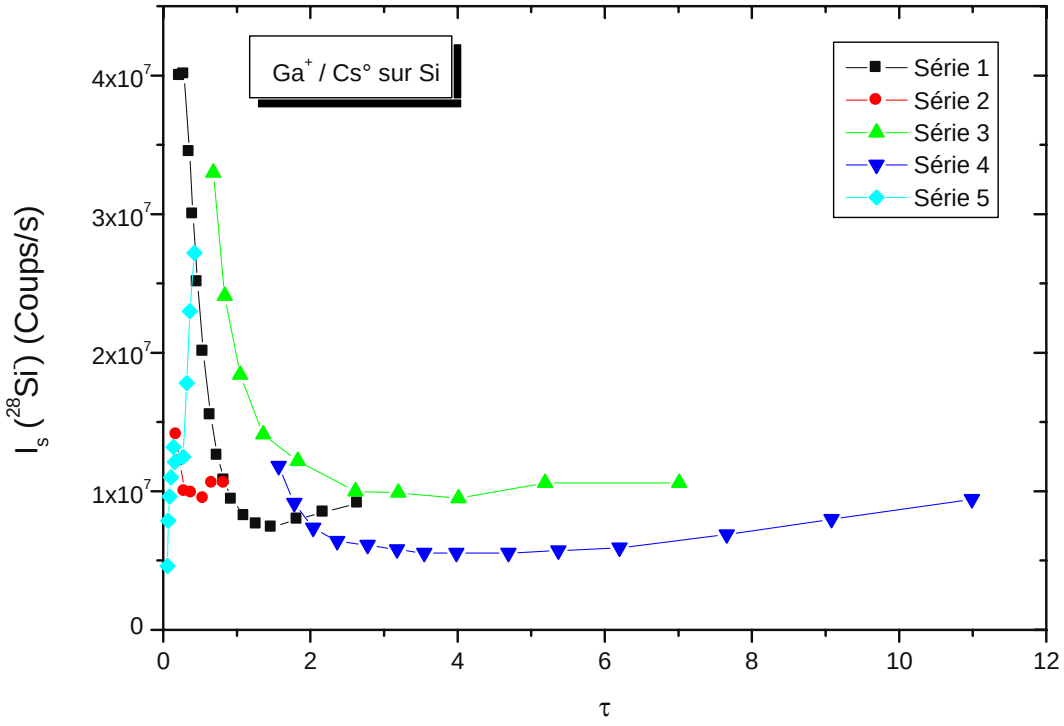


Fig. 4.10: Variation du signal secondaire $^{28}Si^-$ en fonction de τ pour le bombardement Ga^+ / Cs° sur du silicium.

4.5.2.3. Variation du rendement utile avec le paramètre τ

Le rendement utile de Si^- est calculé suivant l'équation 4.5. La profondeur des cratères a été mesurée à l'aide d'un profilomètre et les intensités secondaires ont été extraites de la figure Fig. 4.10.

Dans un premier temps, les rendements utiles ont été représentés en fonction de la vitesse d'érosion (Fig. 4.11). Au sein de chaque série de mesures, le rendement utile augmente pour les faibles vitesses d'érosion. Cette observation est en accord avec les résultats des études précédentes [4.1, 4.8-4.10, 4.20]. Comme la vitesse de dépôt de césium neutre est constante, la

concentration surfacique en césium augmente et induit une croissance exponentielle de la probabilité d'ionisation (équations 2.5 et 2.6). Par contre les valeurs des différentes séries ne se superposent pas. Ceci montre bien que le rendement utile n'est pas une fonction de la vitesse d'érosion et de la vitesse de dépôt pris individuellement.

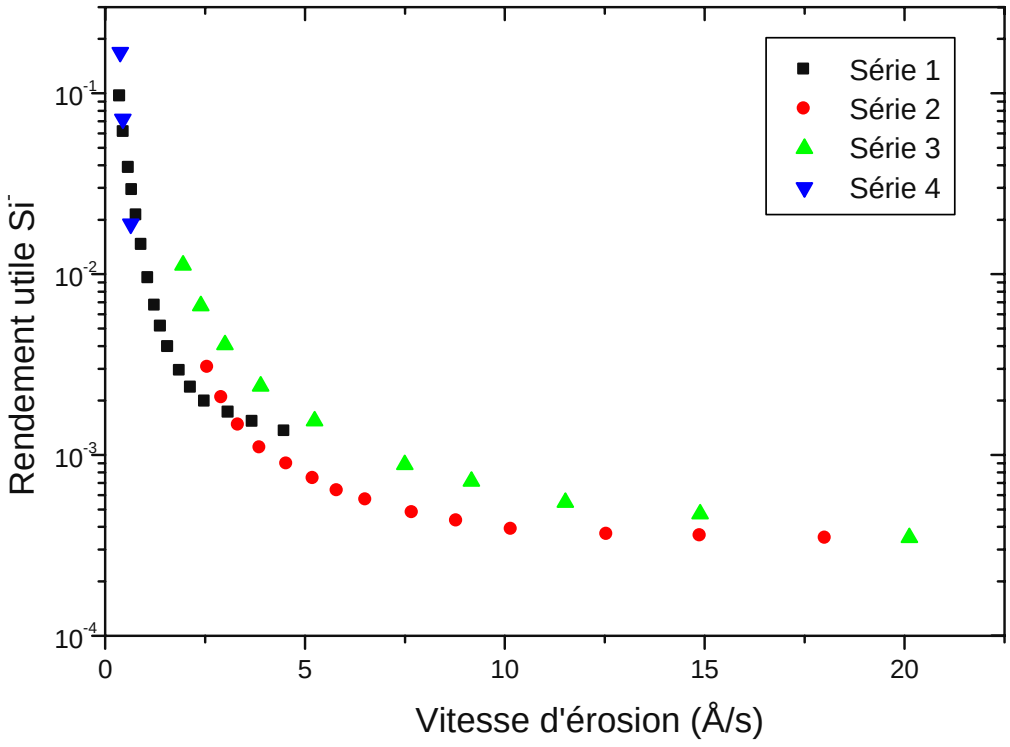


Fig. 4.11: Variation du rendement utile Si^- en fonction de la vitesse d'érosion pour le bombardement Ga^+ / Cs° sur du silicium.

Si ces mêmes valeurs sont représentées en fonction du paramètre τ (Fig. 4.12), les différentes courbes se superposent bien. Ainsi τ est le bon paramètre pour caractériser la concentration surfacique en césium. D'après l'équation 4.4 :

$$UY = \frac{\int_0^t I(Si^-)\,dt}{n_{Si}} \qquad (4.26)$$

Où *UY* est le rendement utile, n_{Si} est le nombre d'atomes Si dans la zone analysée et l'intégrale somme sur les atomes Si détectés. En tenant compte de

l'équation 4.3 et avec $n_{Si} = I_p \cdot Y \cdot c_{Si} \cdot t$, cette équation peut être mise dans le régime d'équilibre sous la forme :

$$UY = \frac{I_p \cdot Y \cdot c_{Si} \cdot \beta_{Si}^- \cdot \eta_{Si} \cdot \int_0^t dt}{I_p \cdot Y \cdot c_{Si} \cdot t} \qquad (4.27)$$

Où I_p est le courant primaire, Y le rendement de pulvérisation du silicium, c_{Si} la concentration en silicium dans l'échantillon, β_{Si}^- la probabilité d'ionisation du silicium et η_{Si} la transmission du spectromètre.

Ainsi :

$$UY = \frac{I_p \cdot Y \cdot c_{Si} \cdot \beta_{Si}^- \cdot \eta_{Si} \cdot t}{I_p \cdot Y \cdot c_{Si} \cdot t} \qquad (4.28)$$

Et : $$UY = \beta_{Si}^- \cdot \eta_{Si} \qquad (4.29)$$

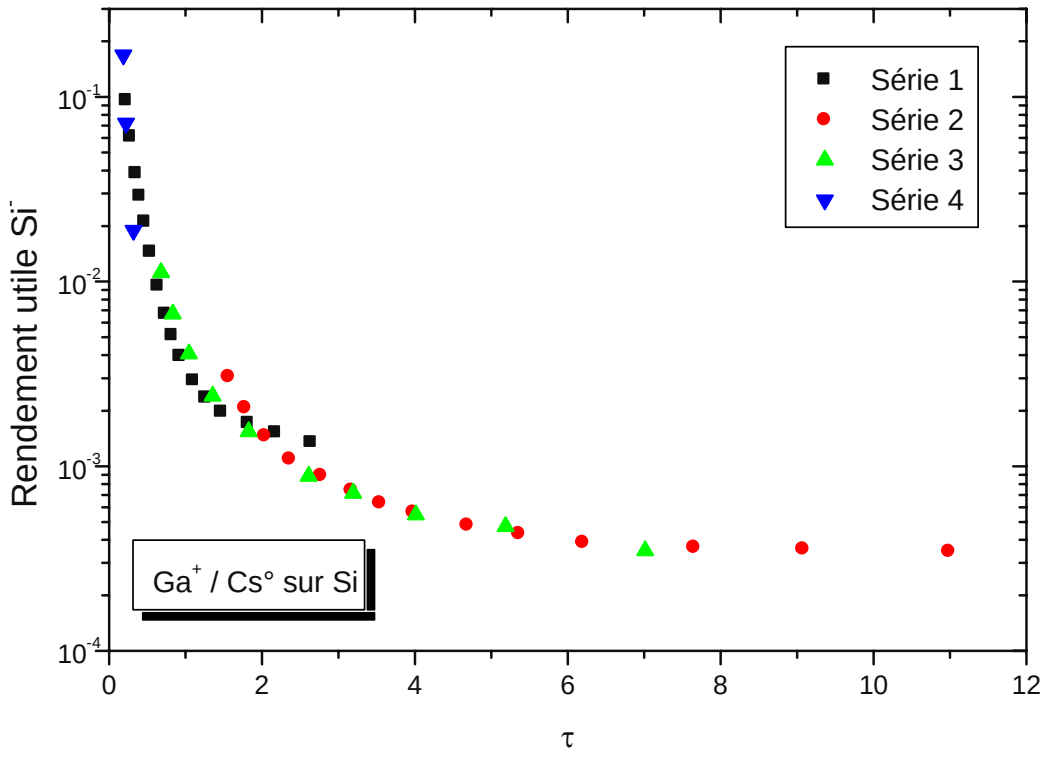


Fig. 4.12: Variation du rendement utile Si^- en fonction du paramètre τ pour le bombardement Ga^+ / Cs° sur du silicium.

Comme la concentration surfacique est une fonction de τ, le travail de sortie des électrons est une fonction de la concentration surfacique en césium et la probabilité d'ionisation est une fonction du travail de sortie des électrons :

$$UY = f\left(\beta_{Si}^{-}\right) = f\left[g\left(C_{Cs}\right)\right] = f\left[g\left[h(\tau)\right]\right] \qquad (4.30)$$

Et le rendement utile ne dépend que du paramètre τ.

Avec les valeurs obtenues lors des expériences, le rendement utile n'a pas été maximisé, c'est-à-dire le rendement utile n'atteint pas de plateau comme prédit par le modèle (voir paragraphe 2.3.4). Par contre un gain important entre les valeurs à τ faible et les valeurs à τ élevé a été obtenu (Fig. 4.12).

4.5.2.4. Rendements utiles pour une fréquence de balayage de 2 kHz

Les expériences avec bombardement Ga^+ / Cs° sur silicium ont été répétées avec une fréquence de balayage de 2 kHz afin de vérifier l'influence de la fréquence sur la concentration en césium. La concentration moyenne en Cs sur toute la surface est bien constante, mais le temps de rétention de Cs sur la surface peut faire varier la concentration locale avec la fréquence de balayage. Suivant la fréquence, le temps entre deux passages du faisceau est plus ou moins important et plus ou moins de césium pourrait adhérer à un endroit. Cette variation de concentration locale aurait une influence sur la probabilité d'ionisation des ions secondaires qui intervient sur le rendement utile. La vérification est seulement valable dans la gamme des fréquences de balayage utilisée sur les instruments SIMS.

Le rendement de pulvérisation devient une fonction de la fréquence de balayage seulement pour des fréquences beaucoup plus faibles [4.19]. De ce fait seule l'évolution du rendement utile est montrée.

L'allure de la courbe du rendement utile en fonction du paramètre τ pour la fréquence de balayage de 2 kHz (Fig. 4.13) est approximativement la même que celle obtenue pour la fréquence de balayage de 20 kHz (Fig. 4.12). Une seule différence est visible pour les valeurs élevées de τ : la décroissance de la courbe de 2 kHz semble être plus importante. Par contre le rendement utile maximal obtenu est très proche de celui des expériences à 20 kHz : pour les

expériences à 2 kHz il est de 0,13 et pour les expériences à 20 kHz il est de 0,16. La différence entre les deux valeurs maximales est négligeable car dans ces zones de τ, le rendement utile est très sensible à une faible variation de τ. La croissance du rendement utile pour les faibles valeurs de τ est très importante et est comparable à celle des séries de mesures effectuées à 20 kHz. Ainsi, lors des expériences SIMS, la fréquence de balayage n'a pas d'influence sur le rendement utile.

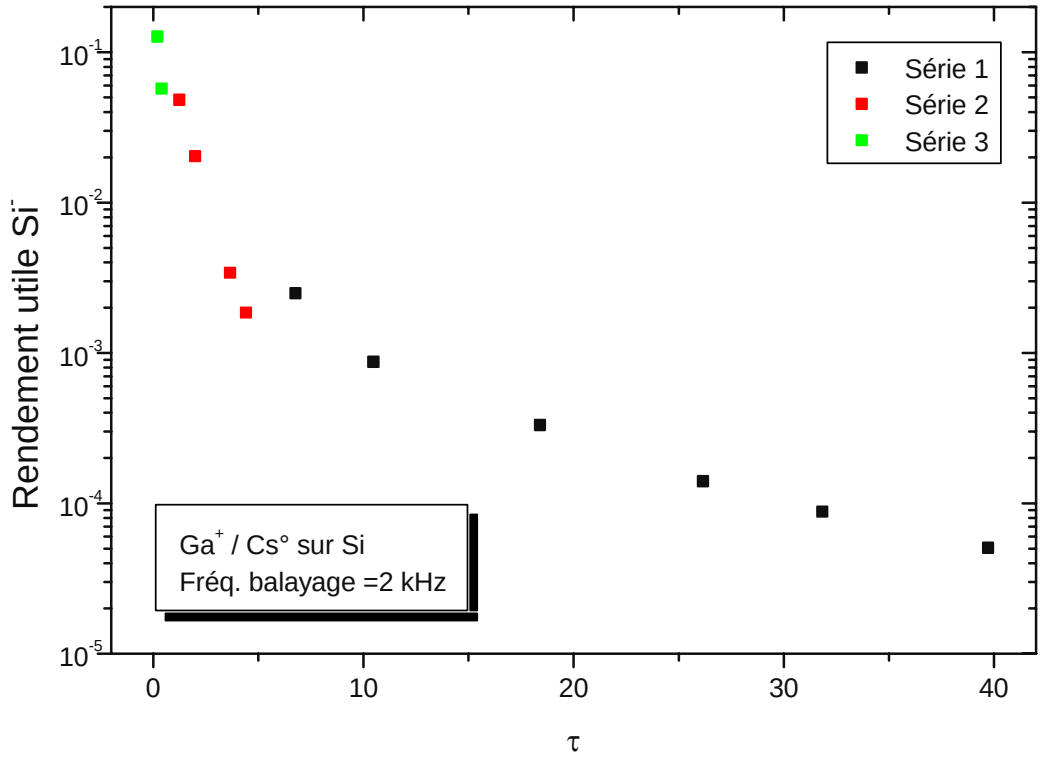


Fig. 4.13 : Variation du rendement utile Si^- en fonction du paramètre τ pour le bombardement Ga^+ / Cs° sur du silicium (fréquence de balayage de 2 kHz).

De nouveau le rendement utile n'a pas été maximisé. Pour résoudre ce problème et arriver à la quantification, le dépôt de césium neutre peut être combiné au bombardement Cs^+ pour augmenter davantage la concentration surfacique en césium tout en gardant une vitesse d'érosion raisonnable. Ainsi, les rendements utiles pourraient être maximisés sur le silicium et les analyses quantitatives deviendraient possibles.

4.5.3. Résultats pour InP

Les évolutions du rendement de pulvérisation et de l'intensité des signaux secondaires $^{31}P^-$ et $^{115}In^-$ en fonction du paramètre τ se comporte de la même manière que pour le bombardement Ga^+ / Cs° sur Si. Ainsi, seuls les résultats pour l'évolution des rendements utiles de P^- et In^- en fonction du paramètre τ sont présentés (Fig. 4.14). Des résultats pour P^- sous des conditions expérimentales comparables (dépôt de Cs°) ont déjà été obtenus par Bernheim et Le Bourse [4.14]. Ils expriment la variation de l'intensité du signal secondaire en fonction du temps de chauffage du réservoir de césium.

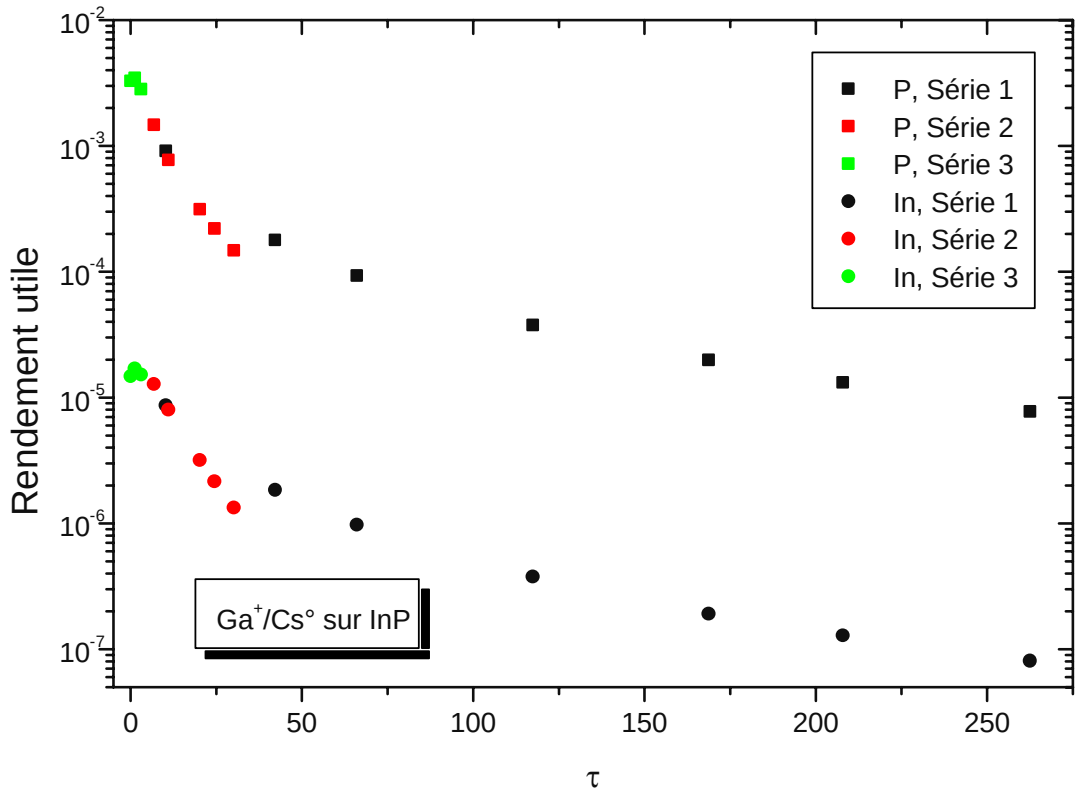


Fig. 4.14: Variation des rendements utiles P^- et In^- en fonction du paramètre τ pour le bombardement Ga^+ / Cs° sur du silicium.

L'évolution des rendements utiles de P^- et de In^- sont identiques mais décalés (Fig. 4.14). La croissance la plus rapide est observée pour les faibles valeurs de τ, donc pour les concentrations surfaciques en césium les plus élevées. Comme les deux éléments proviennent de la même matrice, la différence des rendements utiles est due aux différentes affinités électroniques. Celle du phosphore est de 0,75 eV et celle de l'indium de 0,40 eV. Ainsi, l'élément avec

l'affinité électronique la plus élevée présente bien le rendement utile le plus élevé et la variation du rendement utile correspond bien au modèle (Fig. 2.5 et équations 2.5 et 2.6). Ces résultats sont en accord avec ceux de Bernheim et Le Bourse [4.14] et ceux de Matsunaga et al. [4.20].

De nouveau les rendements utiles pour les faibles valeurs de τ n'évoluent pas vers un plateau. Par conséquent ils ne sont pas maximisés. Par contre le gain en rendement utile entre les valeurs correspondant à un τ faible et une valeur correspondant à un τ élevé est important (Fig. 4.14).

4.5.4. Résultats pour Al

L'aluminium se distingue des matrices étudiées auparavant. En effet les matrices Si, GaAs et InP sont monocristallines alors que le substrat aluminium est polycristallin. Ceci ne change rien pour les évolutions du rendement de pulvérisation et de l'intensité du signal secondaire en fonction du paramètre τ, mais intervient sur le développement de rugosité au fond des cratères (Fig. 4.15). Les deux bosses au bord du cratère proviennent de la faible densité d'irradiation à cet endroit (conditions de formation de plateau). Les différents cristaux ont des orientations différentes, donc les faces soumises à l'irradiation ont des densités atomiques différentes et induisent des variations locales du rendement de pulvérisation (voir chapitre 1).

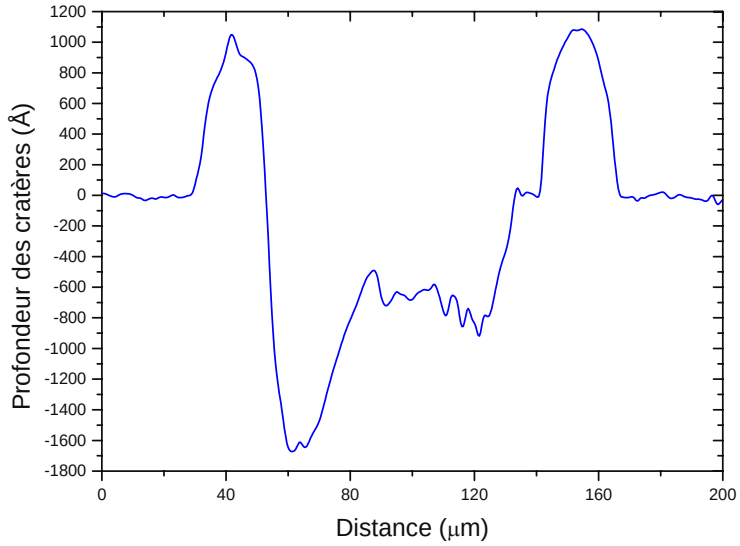


Fig. 4.15: Développement de rugosité au fond du cratère pour le bombardement Ga^+ / Cs° sur de l'aluminium polycristallin.

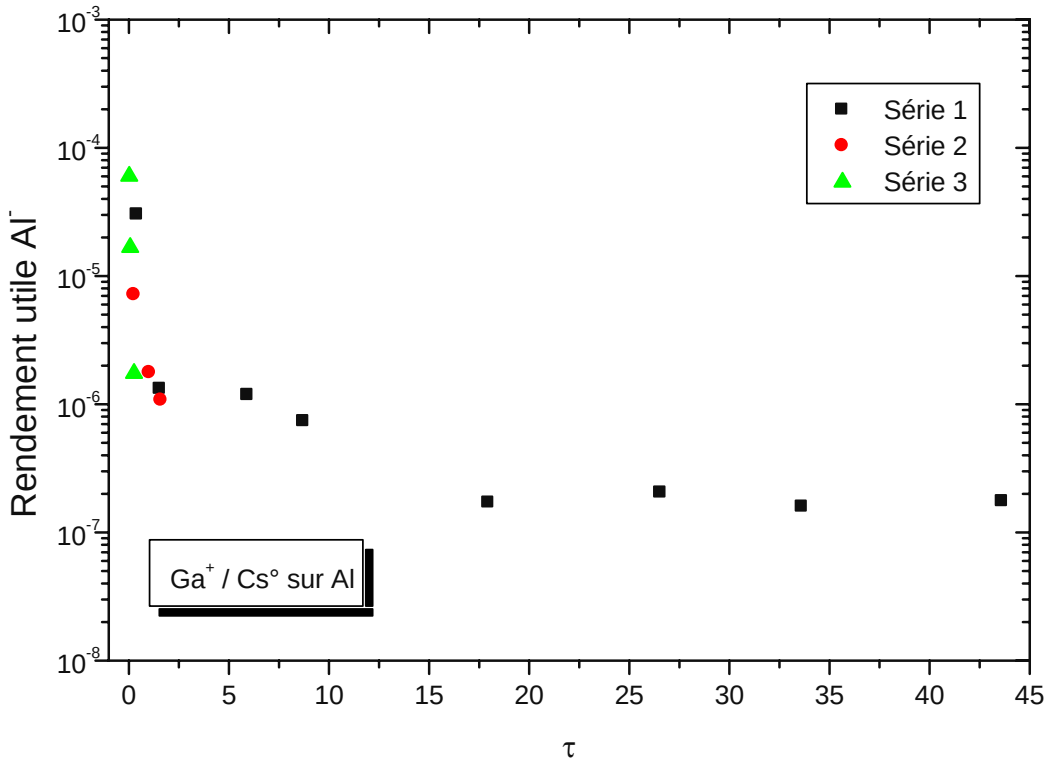


Fig. 4.16: Variation du rendement utile Al^- en fonction du paramètre τ pour le bombardement Ga^+ / Cs° sur de l'aluminium polycristallin.

Ces variations locales du rendement de pulvérisation ont une répercussion sur la reproductibilité du rendement utile pour les différentes valeurs de τ. Ceci se traduit par des fluctuations du rendement utile au sein d'une série de mesures (Fig. 4.16). Par contre la variation globale correspond à une croissance exponentielle et obéit bien au modèle à effet tunnel électronique (équations 2.5 et 2.6 et Fig. 2.5). Les résultats sont en accord avec ceux de van der Heide [4.6], ou du moins pour la gamme de concentrations que cet auteur arrive à atteindre. Il exprime la variation du signal secondaire en fonction de la dose d'ions Cs^+.

4.5.5. Résultats pour Ni

Le substrat de nickel est également polycristallin et connaît donc les mêmes problèmes que le substrat aluminium. Par contre le développement de rugosité au fond des cratères est moins important que pour l'aluminium. Ainsi, les fluctuations de rendement utile au sein d'une série de mesure sont beaucoup

plus faibles et la croissance exponentielle du rendement utile est plus nette (Fig. 4.16 et Fig. 4.17).

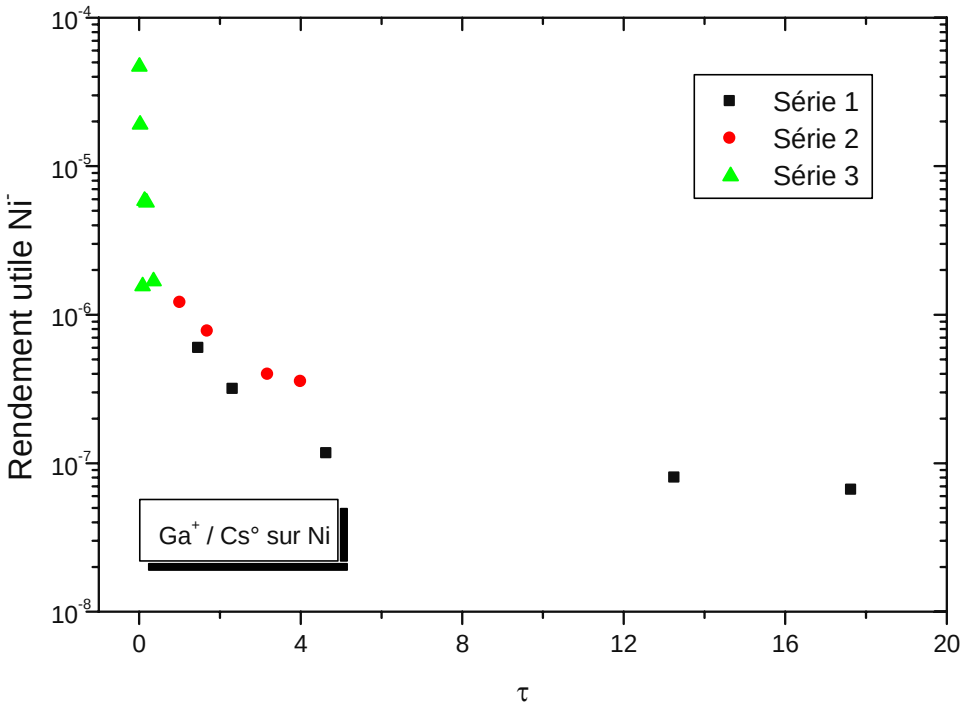


Fig. 4.17: Variation du rendement utile Ni^- en fonction du paramètre τ pour le bombardement Ga^+ / Cs° sur du nickel.

Le modèle à effet tunnel électronique est également vérifié pour ce substrat (équations 2.5 et 2.6 et Fig. 2.5). De nouveau les rendements utiles n'évoluent pas vers un plateau pour les faibles valeurs de τ. La probabilité d'ionisation ne peut pas être maximisée. Par contre sa valeur augmente beaucoup entre les valeurs de τ élevé et les valeurs de τ faible et le gain en sensibilité est notable.

La variation du signal secondaire Ni^- en fonction du temps de chauffage du réservoir de césium a déjà été observée par Bernheim et Le Bourse [4.14]. Nos résultats sont en accord avec ceux de ces auteurs.

4.5.6. Résultats pour GaAs

Lors du bombardement Ga^+ / Cs°, la formation de rugosité au fond des cratères est très importante (Fig. 4.18). Ceci provoque des fluctuations importantes de l'intensité du signal secondaire et rend l'évaluation du volume

du cratère impossible. Ainsi ces séries de mesures ne conduisent à aucun résultat.

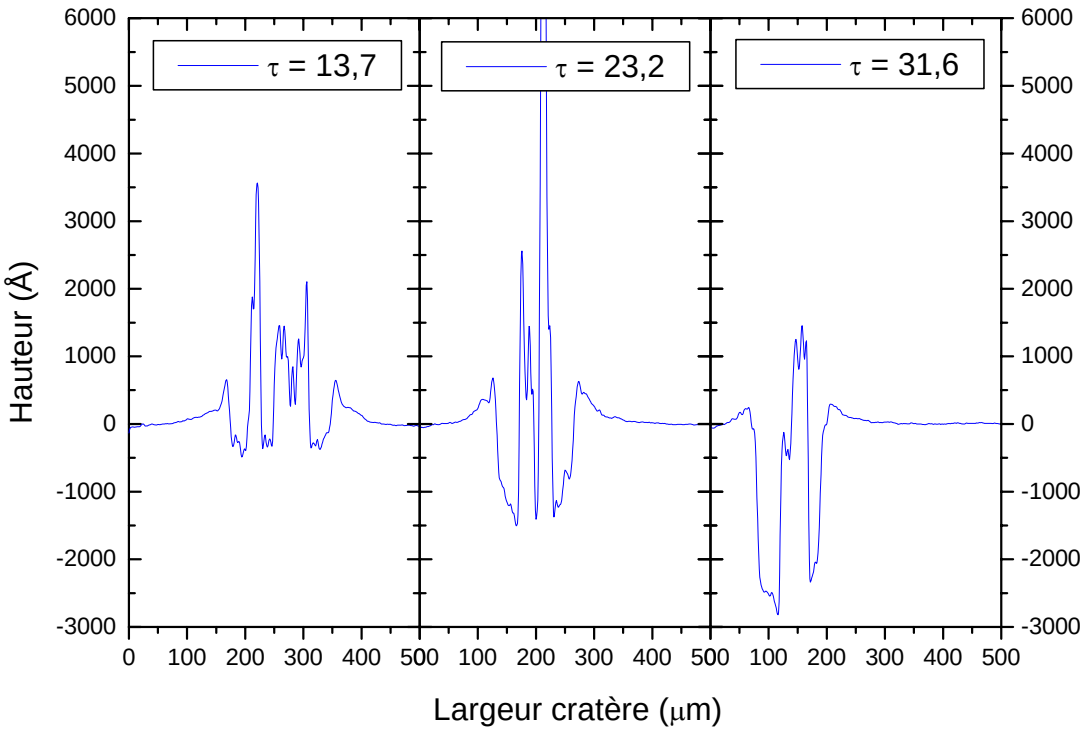


Fig. 4.18: Evolution du développement de rugosité au fond des cratères en fonction du paramètre τ.

4.5.7. Comparaisons des différents éléments

Les séries d'expériences sur les différents substrats ont permis de montrer que le bombardement Ga^+ avec le dépôt simultané de césium neutre provoque une croissance importante du rendement utile et apporte un gain important de la sensibilité de l'analyse. Ce gain est observé pour les faibles valeurs du paramètre τ. Les séries se caractérisent toutes par une croissance exponentielle depuis les valeurs élevées de τ vers les valeurs faibles de τ et sont en accord avec les résultats trouvés par d'autres auteurs [4.1, 4.2, 4.4, 4.6, 4.8, 4.10, 4.12-4.14, 4.20]. Pour les valeurs les plus faibles de τ, la pente est la plus raide et les rendements utiles n'évoluent pas vers un plateau. Ainsi le modèle à effet tunnel électronique est bien vérifié sur une partie. La zone dans laquelle la probabilité d'ionisation des éléments analysés correspond à 1 ne peut cependant pas être atteinte.

Les rendements utiles maximaux obtenus lors des expériences sont donc plutôt des rendements utiles maximisés pour des conditions de SIMS dynamique mais ils ne sont pas optimisés globalement. Les rendements utiles maximaux pour chaque matrice sont représentés dans le tableau 4.3. Dans ce tableau, *A* représente l'affinité électronique de l'élément analysé et Φ le travail de sortie électronique :

Elément anal.	*A* (eV)	Φ (eV)	Φ-A (eV)	$Ga^+/Cs°$ (20 kHz)
Si	1,39	4,85	3,46	$1{,}6\cdot10^{-1}$
Ni	1,16	5.15	3,99	$4{,}7\cdot10^{-5}$
As (GaAs)	0,81	5,30	4,49	Trop de rugosité
P (InP)	0,75	–	–	$3{,}0\cdot10^{-3}$
Al	0,43	4,28	3,85	$6{,}0\cdot10^{-5}$
Ga (GaAs)	0,43	5,30	4,87	Trop de rugosité
In (InP)	0,40	–	–	$1{,}6\cdot10^{-5}$

Tableau 4.3 : Rendements utiles maximaux pour le bombardement Ga^+ / Cs°

La meilleure grandeur pour comparer les rendements utiles est la différence Φ-A qui intervient directement dans l'équation du modèle à effet tunnel électronique (équation 2.5). Cette différence détermine la probabilité d'ionisation sans dépôt de Cs° et sert comme point de départ pour l'interprétation des rendements utiles maximaux. Lors des expériences, la grandeur Φ-*A* est abaissée par le dépôt de Cs°.

L'évolution des rendements utiles suit l'évolution de la grandeur Φ - *A* (Tableau 4.1). Le silicium qui présente un faible travail de sortie électronique et une affinité électronique élevée présente de loin le rendement utile le plus élevé. Le nickel a également une affinité électronique élevée, mais son rendement utile est limité par le travail de sortie électronique élevée. L'aluminium a une affinité électronique nettement plus faible que le nickel mais la grandeur Φ - *A* est proche de celle de cette matrice. En conséquence, son rendement utile est du même ordre de grandeur, voire même un peu plus élevé. Cette différence peut être due à une diminution du travail de sortie électronique en fonction de la concentration surfacique en césium ou à une concentration plus élevée en Cs pour l'aluminium.

Pour la matrice InP aucune valeur du travail de sortie électronique n'est disponible, mais comme les éléments In et P présentent des rendements utiles relativement élevés pour leurs faibles affinités électroniques, le travail de sortie électronique doit être assez faible ou subir une baisse importante par le dépôt de Cs°.

Pour le gallium et l'arsenic aucun résultat n'a été obtenu car la formation de rugosité au fond du cratère est trop importante.

4.6. Bombardement Cs^+ / dépôt de Cs°

4.6.1. Introduction

Le bombardement Cs^+ / Cs° présente en partie les mêmes intérêts que le bombardement Ga^+ / Cs°. Il permet de suivre l'évolution du rendement utile en fonction de la concentration surfacique en césium. Or comme le bombardement primaire apporte également du césium et contribue à la concentration surfacique en césium, le paramètre caractéristique τ est remplacé par le paramètre caractéristique T. A part l'étude sur l'évolution des rendements utiles en fonction du paramètre T, ces expériences permettent également de vérifier que des concentrations surfaciques en césium plus élevées que celles du bombardement Ga^+ / Cs° peuvent être atteintes et qu'une optimisation complète des rendements utiles est possible.

4.6.2. Résultats pour Si

4.6.2.1. Evolution du rendement de pulvérisation en fonction de T

Le rendement de pulvérisation est défini par les équations 4.1 et 4.2. Sa variation en fonction du paramètre T est représentée sur la figure 4.19. L'allure de cette courbe est la même que pour le bombardement Ga^+ / Cs° sur du silicium. Pour les valeurs élevées de T, le rendement utile est constant et l'influence du dépôt de césium neutre ne se fait pas ressentir.

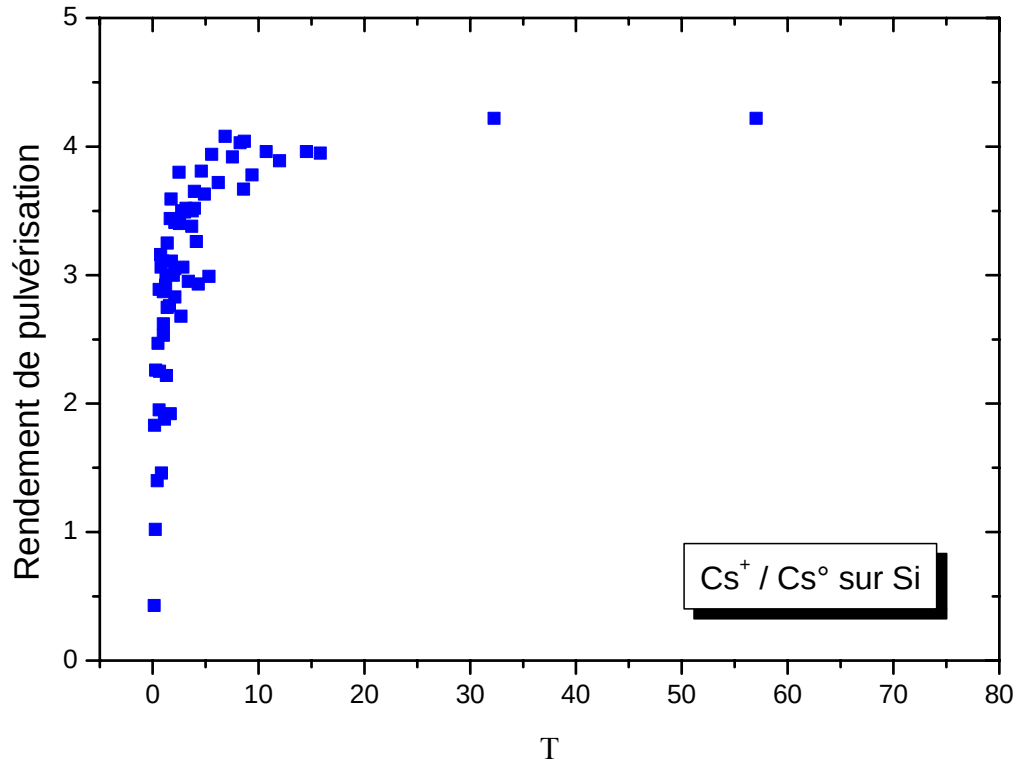


Fig. 4.19: Variation du rendement de pulvérisation en fonction de τ pour le bombardement Cs^+ / Cs° sur du silicium.

4.6.2.2. Evolution des intensités secondaires en fonction de T

L'intensité secondaire $^{28}Si^-$ a été enregistrée pour différentes séries de mesures. La vitesse de dépôt et le courant primaire ont été changés entre les différentes séries (Fig. 4.20). Au sein d'une série de mesures, seule la densité de bombardement a été changée. De nouveau les intensités ont été enregistrées dans le régime d'équilibre.

Pour les faibles valeurs de T, les différentes courbes présentent un minimum (Fig. 4.20). Depuis ce minimum vers les valeurs plus élevées de T, les intensités secondaires augmentent. Cette croissance était déjà visible pour le bombardement Ga^+ / Cs° mais elle est plus nette dans ce cas. Cette croissance est due à une augmentation de la vitesse d'érosion et du nombre d'ions secondaires émis. Dans cette zone l'effet du dépôt de césium neutre est négligeable.

Depuis le minimum des intensités secondaires vers des valeurs plus faibles de T, la croissance des intensités secondaires est due à l'augmentation de la

probabilité d'ionisation des ions émis. Dans cette zone, l'augmentation du signal est due au dépôt de césium neutre.

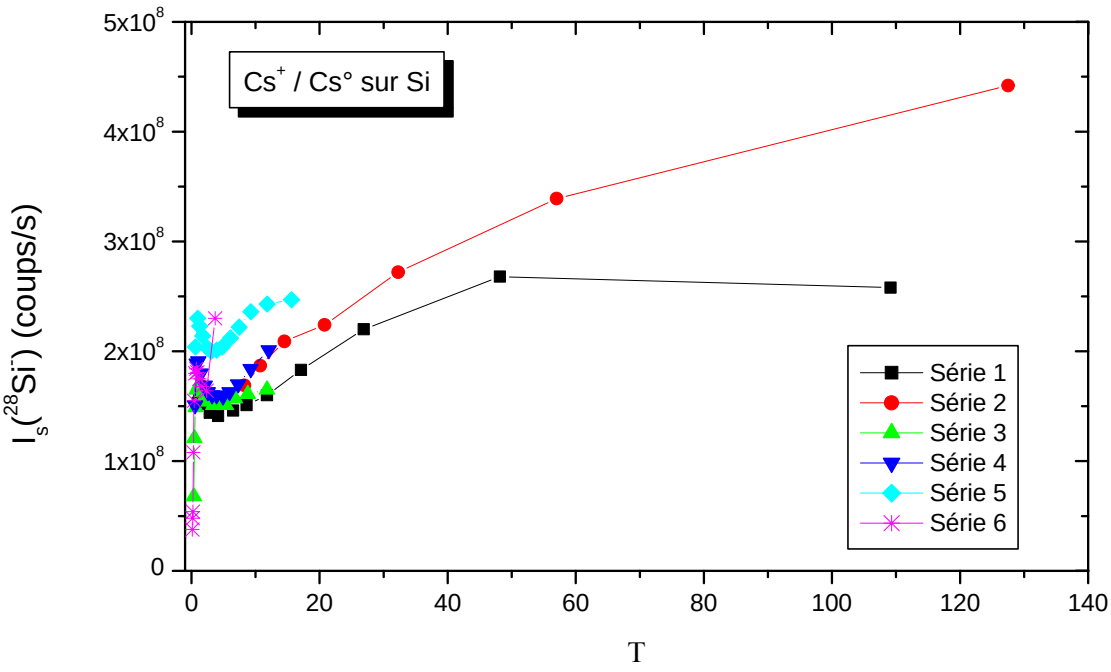


Fig. 4.20 : Variation du signal secondaire $^{28}Si^-$ en fonction de T pour le bombardement Cs^+ / Cs°sur du silicium.

La diminution du signal secondaire pour les valeurs très faibles de T est due au dépôt de matière et à la formation de plateaux. Dans cette zone, le rendement de pulvérisation devient extrêmement faible.

4.6.2.3. Evolution du rendement utile en fonction de T

Le rendement utile est calculé suivant le même principe que pour le bombardement Ga^+ / Cs° sur Si à l'aide de l'équation 4.5. Les intensités secondaires des différentes séries de mesures présentent une croissance exponentielle lorsque T décroît (Fig. 4.21 et Fig. 4.12). Celle-ci est de nouveau due à l'augmentation de la concentration surfacique en césium qui induit une croissance exponentielle de la probabilité d'ionisation des ions secondaires. Ce résultat correspond bien au modèle à effet tunnel électronique. Cette variation est en accord avec les résultats d'autres auteurs pour le bombardement Cs^+ sur du silicium [4.1, 4.8-4.10, 4.20].

Les points de mesures des différentes séries se superposent bien. Par conséquent, T est un paramètre pertinent pour caractériser la concentration

surfacique en césium. Ceci peut être démontré par les mêmes équations que pour le bombardement Ga^+ / Cs° (équations 4.26 à 4.30).

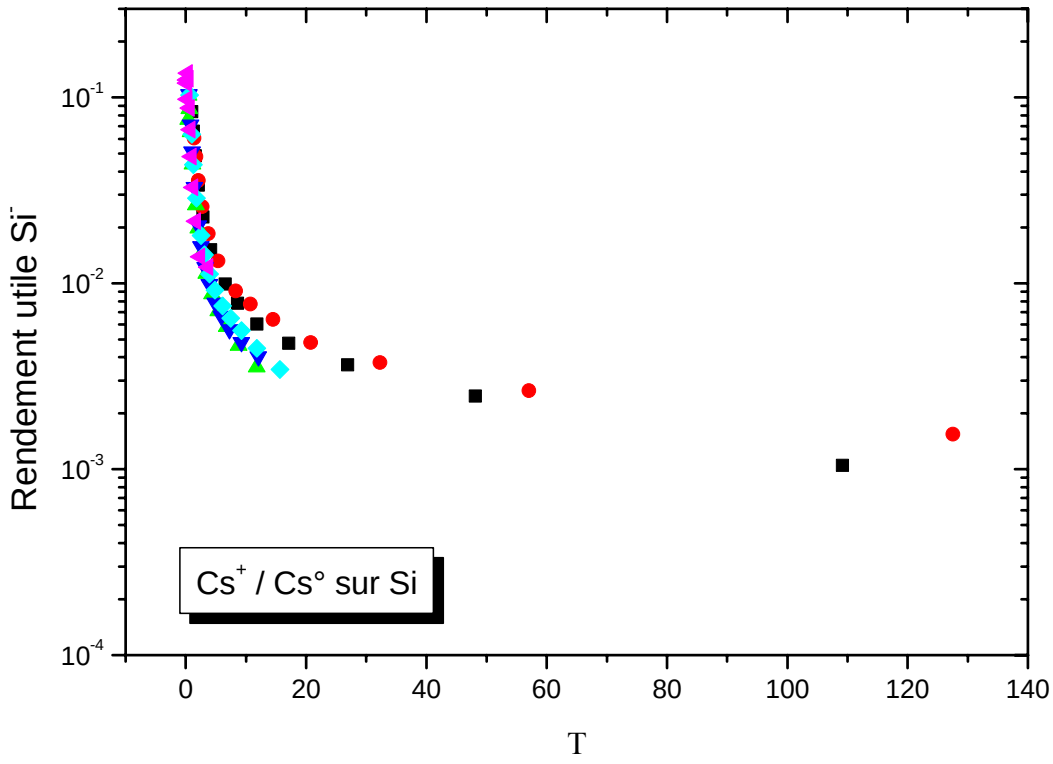


Fig. 4.21: Variation du rendement utile Si^- en fonction du paramètre T pour le bombardement Cs^+ / Cs° sur du silicium.

De nouveau les rendements utiles n'évoluent pas vers un plateau pour les faibles valeurs de T. Ainsi, les rendements utiles maximaux obtenus ne correspondent pas à une optimisation globale du rendement utile. Par contre le gain en rendement utile obtenu entre les valeurs élevées de T et les faibles valeurs de T est important.

4.6.2.4. Variation du rendement utile pour une fréquence de balayage de 2kHz

Afin de pouvoir exclure l'influence de la fréquence de balayage sur le temps de rétention du césium sur la surface et sur le rendement utile, les expériences avec une fréquence de 2 kHz ont été répétées pour le bombardement Cs^+ / Cs° sur du silicium.

L'allure de la courbe du rendement utile en fonction de T pour la fréquence de balayage de 2 kHz (Fig. 4.22) est identique à celle pour la fréquence de 20 kHz

(Fig. 4.21). De plus, les rendements utiles obtenus avec les deux fréquences de balayage sont proches : le rendement utile pour la fréquence de balayage 2 kHz est de 0,10 et celui pour la fréquence de balayage de 20 kHz est de 0,13. Ainsi, l'influence de la fréquence de balayage sur les rendements utile peut être exclue. Cette faible différence est a été obtenue pour des faibles valeurs de T, où le rendement utile est maximale. A cause de la décroissance exponentielle, une faible variation de T provoque des variations assez importantes du rendement utile.

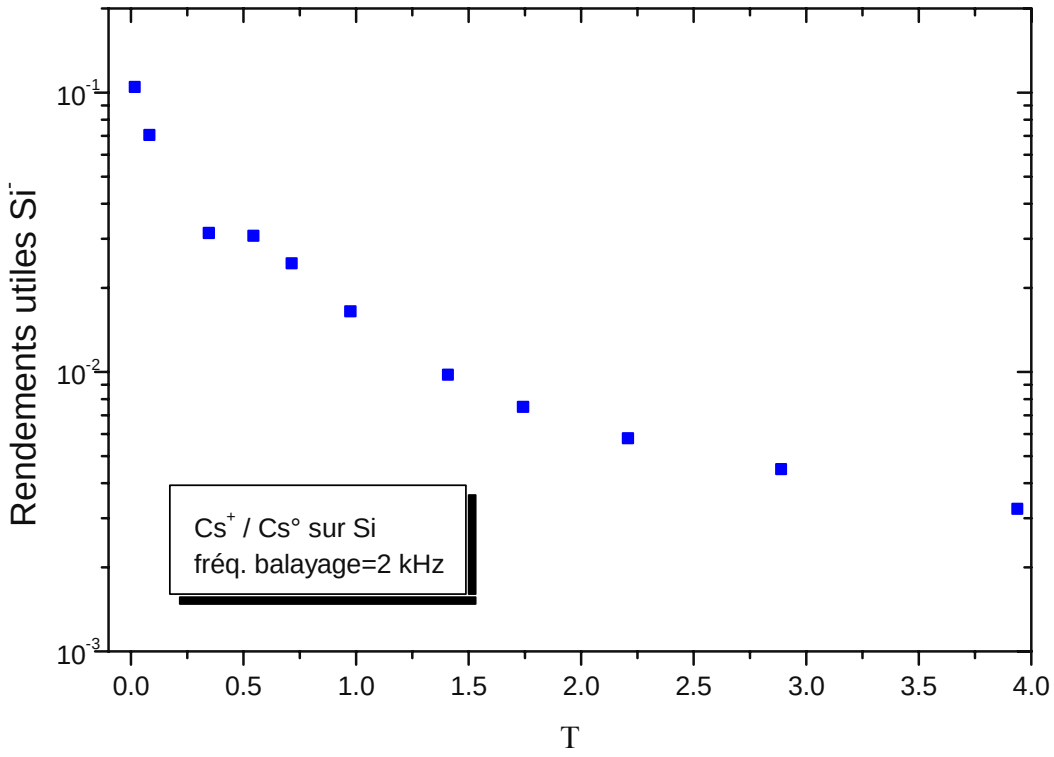


Fig. 4.22: Variation du rendement utile Si^- en fonction du paramètre T pour le bombardement Cs^+ / Cs° sur du silicium (fréquence de balayage de 2 kHz).

4.6.3. Résultats pour GaAs

Le développement de rugosité au fond du cratère est beaucoup plus faible pour le bombardement Cs^+ / Cs° que pour le bombardement Ga^+ / Cs°. Les résultats obtenus sont ainsi plus facilement exploitables. L'influence du bombardement Cs^+ / Cs° sur l'évolution du rendement de pulvérisation et sur l'évolution de l'intensité secondaire en fonction de T ne change pas avec la matrice. Donc seule l'évolution du rendement utile est montrée (Fig. 4.23).

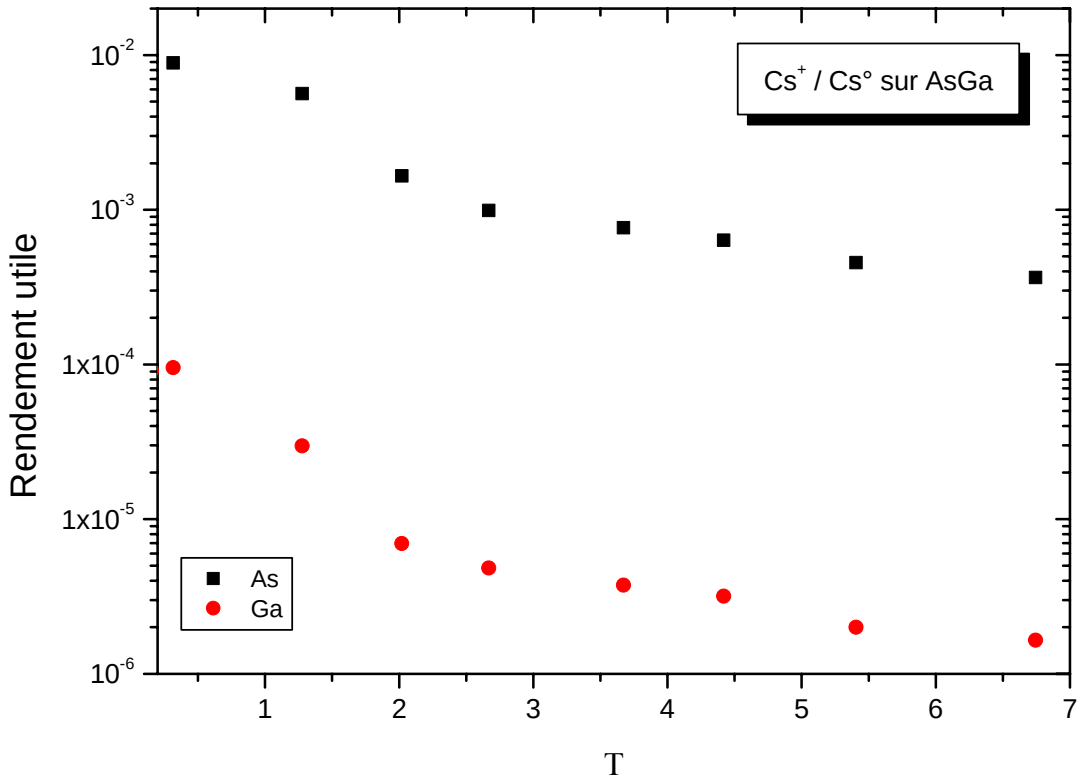


Fig. 4.23 : Variation des rendements utiles As^- et Ga^- en fonction du paramètre T pour le bombardement Cs^+ / Cs° sur GaAs.

La croissance exponentielle des rendements utiles est moins apparente que pour la matrice Si et le gain en rendement utile entre les valeurs élevées de T et les faibles valeurs de T est moindre que pour le silicium. De nouveau les rendements utiles des faibles valeurs de T ne tendent pas vers un plateau et une optimisation globale est impossible.

La différence de rendement utile entre les courbes des deux éléments est due aux différentes affinités électroniques (0,81 pour As et 0,43 eV pour Ga).

4.6.4. Résultats pour InP

De nouveau seule l'évolution des rendements utiles en fonction du paramètre T est montrée (Fig. 4.24). L'augmentation du rendement utile entre les fortes et les faibles valeurs de T n'est pas très élevé. De nouveau, les courbes présentent une croissance exponentielle. Ceci est en accord avec les expériences de Bernheim et Le Bourse avec un bombardement Ar^+ / dépôt de Cs° sur un échantillon de nickel contenant du phosphore [4.14].

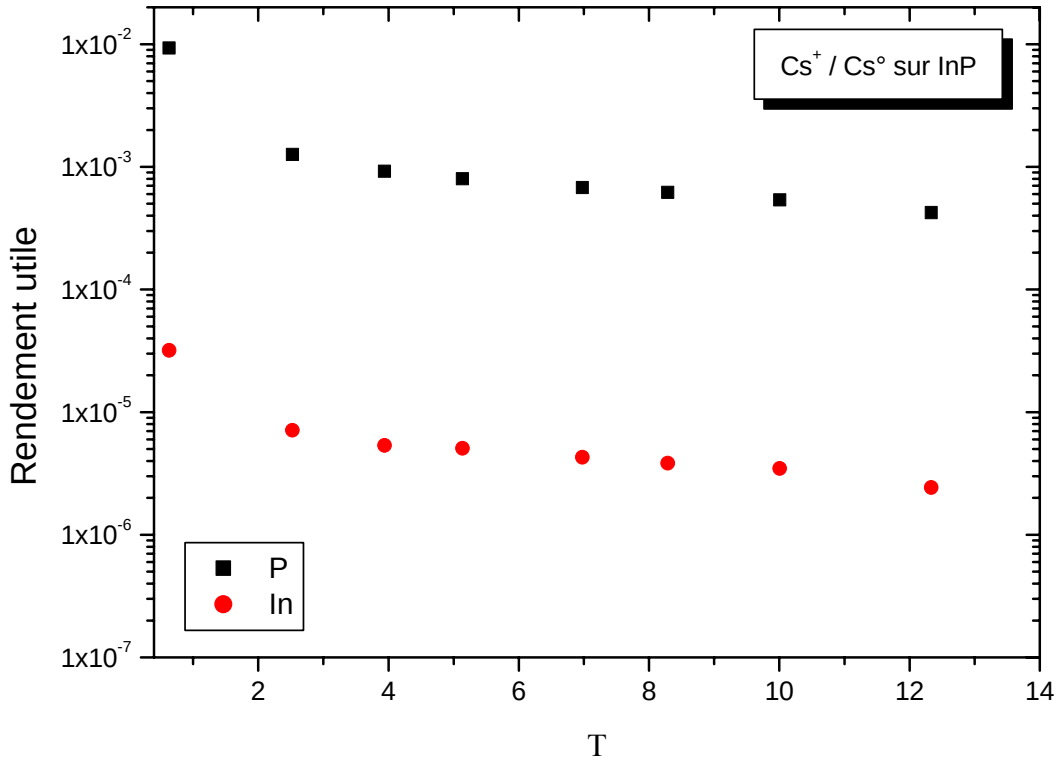


Fig. 4.24: Variation des rendements utiles P^- et In^- en fonction du paramètre T pour le bombardement Cs^+ / Cs° sur InP.

Le décalage des rendements utiles entre les deux courbes est de nouveau dû aux différentes affinités électroniques (0,75 eV pour P et 0,40 eV pour In).

La faible augmentation des rendements utiles est due à la concentration partielle en césium provenant de l'implantation des ions primaires Cs^+. Ainsi, le gain n'est pas très important, mais le rendement utile maximal obtenu lors de ces expériences est plus important que ceux du bombardement Ga^+ / Cs° sur InP. Celui de P^- augmente d'un facteur 3 de $3{,}0 \cdot 10^{-3}$ à $9{,}3 \cdot 10^{-3}$ et celui de In^- d'un facteur 2 de $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ à $3{,}2 \cdot 10^{-5}$ (Fig. 4.14 et Fig. 4.24).

4.6.5. Résultats pour Al

L'aluminium est une matrice polycristalline. Une rugosité se développe au fond des cratères lors de l'irradiation ionique est présent, mais elle est moins importante que pour le bombardement Ga^+ / Cs°. Ainsi, l'incertitude sur le rendement utile est assez faible et la reproductibilité des mesures est bonne (Fig. 4.25).

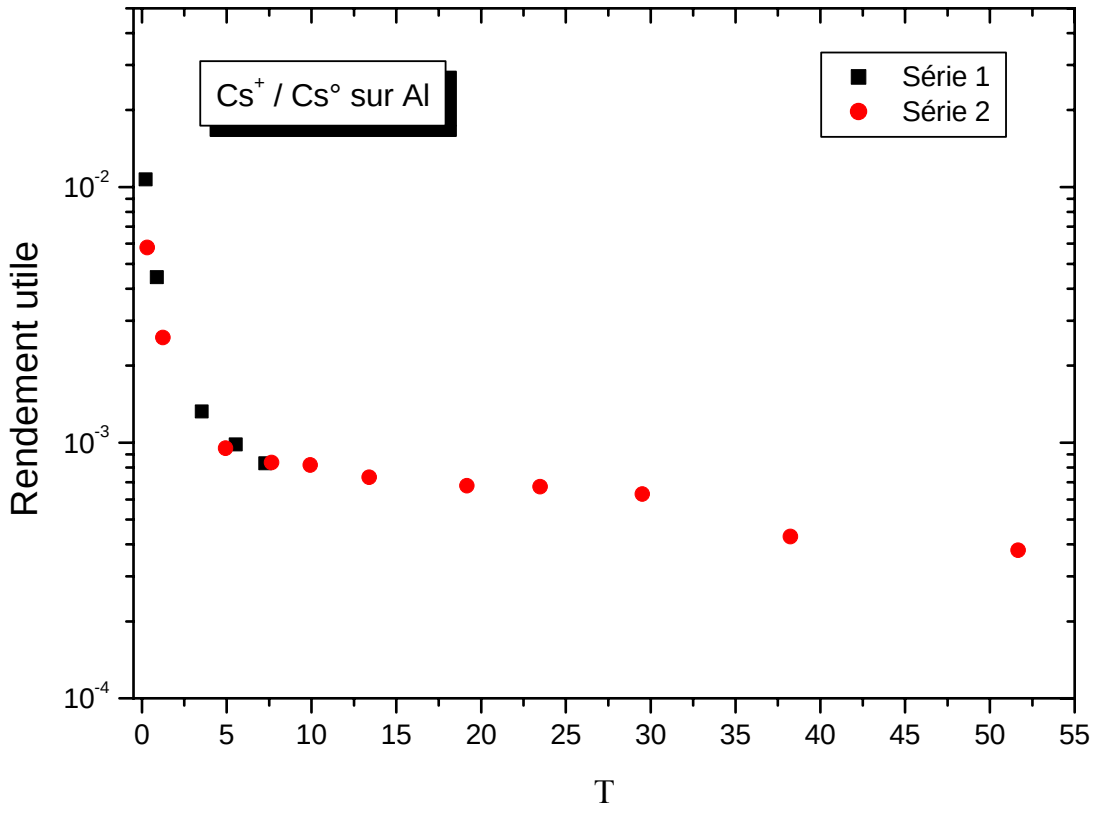


Fig. 4.25: Variation du rendement utile Al⁻ en fonction du paramètre T pour le bombardement Cs^+ / Cs° sur de l'aluminium.

La croissance du rendement utile depuis les valeurs élevées de T vers les valeurs faibles de T est également exponentielle. Ceci est en accord avec les résultats de van der Heide pour un bombardement Cs^+ sur une cible d'aluminium [4.6]. De nouveau le gain en rendement utile est plus faible que pour le bombardement Ga^+ / Cs° mais la concentration surfacique de départ en césium est également plus élevée.

4.6.6. Résultats pour Ni

Le nickel est également une matrice polycristalline. La rugosité au fond du cratère est plus importante que pour le bombardement Cs^+ / Cs° sur de l'aluminium. Ainsi, l'incertitude sur les rendements utiles est plus élevée et se répercute sur la reproductibilité des mesures.

A part quelques fluctuations dues à l'incertitude des mesures à cause de la rugosité, la croissance du rendement utile est de forme exponentielle. Le gain

en rendement utile en passant des valeurs à T élevé vers ceux à T faible est plus important que pour les autres matrices sous bombardement Cs^+ / Cs° (Fig. 4.26) et également plus important que pour le bombardement Ga^+ / Cs° sur Ni (Fig. 4.17). Par contre le rendement utile n'évolue pas vers un plateau pour les faibles valeurs de T.

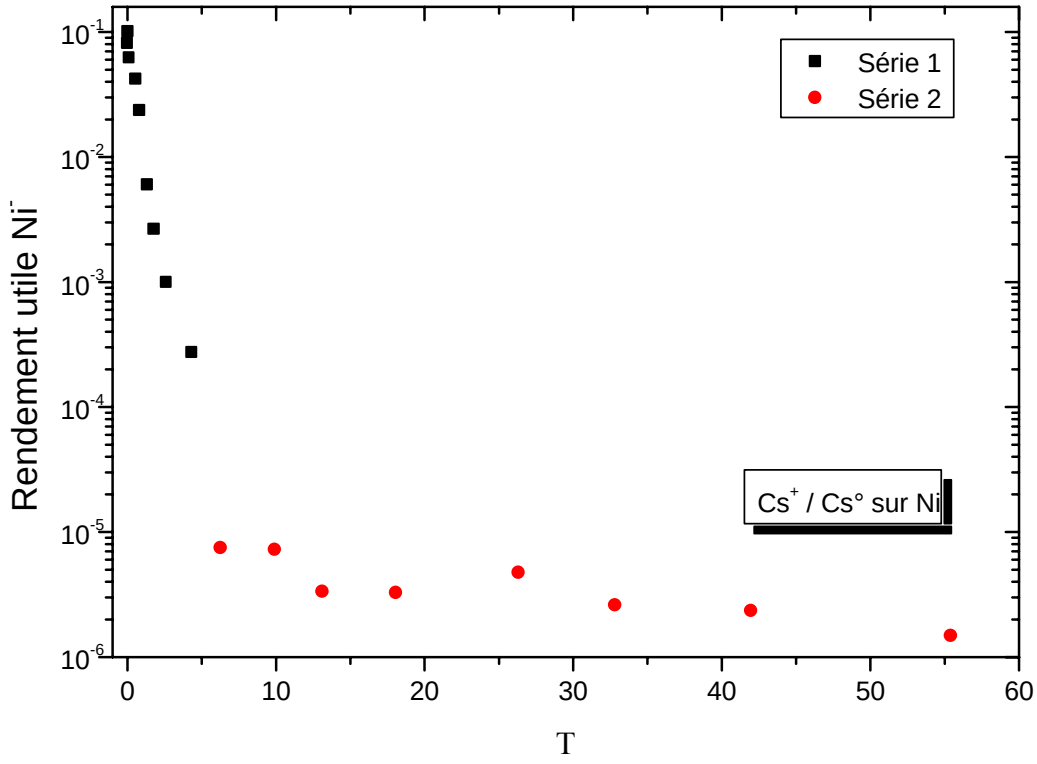


Fig. 4.26: Variation du rendement utile Ni^- en fonction du paramètre T pour le bombardement Cs^+ / Cs° sur du nickel.

De nouveau la croissance exponentielle des rendements utiles est en accord avec les résultats de Bernheim et Le Bourse pour le bombardement Ar^+ / dépôt de Cs° sur du nickel [4.14].

4.6.7. Comparaisons des différents éléments

Le bombardement Cs^+ / Cs° est également adapté pour augmenter le rendement utile des différents éléments et améliorer la sensibilité des analyses. Une bonne corrélation entre les variations des rendements utiles expérimentaux et le modèle à effet tunnel électronique est observée. Pour les valeurs élevées de T, la concentration surfacique en césium est assez faible et

presque constante (faible influence du dépôt de césium neutre) et les rendement utiles n'augmentent que peu. Pour les faibles valeurs de T, la concentration surfacique en césium augmente rapidement et induit une croissance exponentielle des rendements utiles (Fig. 4.21, Fig. 4.23, Fig. 4.24, Fig. 4.25 et Fig. 4.26). De nouveau les rendements utiles atteints dépendent de l'affinité électronique de l'élément analysé et du travail de sortie de la matrice (Tableau 4.4). Dans ce tableau *A* désigne l'affinité électronique et Φ le travail de sortie électronique.

Elément anal.	***A* (eV)**	**Φ (eV)**	**Φ-*A* (eV)**	**Cs^+/Cs° (20 kHz)**
Si	1,39	4,85	3,46	$1{,}3\cdot10^{-1}$
Ni	1,16	5.15	3,99	$9{,}9\cdot10^{-2}$
As (GaAs)	0,81	5,30	4,49	$9{,}0\cdot10^{-3}$
P (InP)	0,75	–	–	$8{,}0\cdot10^{-3}$
Al	0,43	4,28	3,85	$5{,}3\cdot10^{-4}$
Ga (GaAs)	0,43	5,30	4,87	$9{,}5\cdot10^{-5}$
In (InP)	0,40	–	–	$8{,}0\cdot10^{-5}$

Tableau 4.4: Rendements utiles maximaux pour le bombardement Cs^+ / Cs°

Comme pour le bombardement Ga^+ / Cs°, la grandeur Φ - *A* (équation 2.5) sert de point de départ à l'interprétation des rendements utiles maximaux.

Pour les trois premiers éléments, silicium, nickel et arsenic, l'évolution des rendements utiles maximaux suit bien celle de la grandeur Φ - *A.* Le silicium présente le rendement utile le plus élevé, suivi par le nickel et l'arsenic.

Le rendement utile maximal du phosphore est du même ordre de grandeur que celui de l'arsenic. Ainsi les grandeurs Φ - *A* des deux éléments après dépôt de césium neutre doivent être proches l'une de l'autre. Une déduction du travail de sortie électronique de l'InP à partir de ces données n'est pas possible.

Pour sa grandeur Φ - *A,* l'aluminium présente un rendement utile faible. La baisse du travail de sortie électronique doit être plus faible que dans le cas du nickel.

Dans le tableau, le gallium présente la grandeur Φ - A la plus élevé. Comparé aux rendements utiles du nickel et du phosphore, son rendement utile est assez faible. La relation entre les rendements utiles de l'indium et du gallium est la même que celle pour les rendements utiles du phosphore et de l'arsenic.

Les expériences ont permis d'augmenter la sensibilité des analyses. Cependant les rendements utiles maximaux se situent toujours dans la zone de croissance exponentielle et ne se situent pas sur un plateau (Fig 2.5, chapitre 2).

De plus, la variation de la sensibilité des analyses en fonction de la concentration en césium est en accord avec les résultats de la littérature [4.1, 4.6, 4.8-4.10, 4.14].

4.7. Comparaisons et conclusions

Le bombardement Ga^+ / Cs° et le bombardement Cs^+ / Cs° sont donc bien adaptés pour découpler le contrôle de la concentration surfacique en césium du bombardement ionique et d'augmenter la sensibilité des analyses SIMS. Le bombardement Cs^+ / Cs° introduit du césium par l'irradiation ionique et conduit ainsi à des rendements utiles plus élevés pour les valeurs élevées de T que pour le bombardement Ga^+ / Cs° (Fig. 4.12, Fig. 4.14, Fig. 4.16 et Fig. 4.17 à comparer à Fig. 4.21 à Fig. 4.26). Les différences entre les rendements utiles maximaux obtenus avec les deux types de bombardements ioniques sont généralement assez faibles (Tableau 4.5).

Elément	**A (eV)**	**Φ (eV)**	**Φ-A (eV)**	**Ga^+/Cs°**	**Cs^+/Cs°**
Si	1,39	4,85	3,46	$1,6\cdot10^{-1}$	$1,3\cdot10^{-1}$
Ni	1,16	5.15	3,99	$4,7\cdot10^{-5}$	$9,9\cdot10^{-2}$
As (GaAs)	0,81	5,30	4,49	Trop de rugosité	$9,0\cdot10^{-3}$
P (InP)	0,75	–	–	$3,0\cdot10^{-3}$	$8,0\cdot10^{-3}$
Al	0,43	4,28	3,85	$6,0\cdot10^{-5}$	$5,3\cdot10^{-4}$
Ga (GaAs)	0,43	5,30	4,87	Trop de rugosité	$9,5\cdot10^{-5}$
In (InP)	0,40	–	–	$1,6\cdot10^{-5}$	$8,0\cdot10^{-5}$

Tableau 4.5: Comparaison des résultats des bombardement Ga^+ / Cs° et bombardement Cs^+ / Cs°.

Pour les deux types de bombardement, l'influence de l'affinité électronique et celle du travail de sortie des électrons est la même. Dans le cas du bombardement Ga^+ / Cs°, le nickel présente un rendement utile faible compte-tenu de son affinité électronique. Cette anomalie n'est pas observable pour le bombardement Cs^+ / Cs°. Cette différence s'explique par la formation de rugosité plus importante et des courants primaires plus faibles (donc des cratères de plus faible profondeur) pour le bombardement Ga^+, ce qui augmente l'incertitude et complique la détermination des dimensions des cratères.

Pour les ions Ni^-, P^-, Al^- et In^-, le rendement utile maximal est le plus élevé pour le bombardement Cs^+ / Cs°. D'une part, le développement de rugosité au fond des cratères est le moins important pour le bombardement Cs^+ / Cs° et, d'autre part, la concentration surfacique en césium pourrait être plus élevée. Ce dernier point peut être vérifié par l'enregistrement des distributions énergétiques des ions secondaires pour les différentes matrices et pour les deux types de bombardement. Ces distributions donnent les variations du travail de sortie électronique qui dépend de la concentration surfacique en césium.

Pour le silicium, les rendements utiles maximaux obtenus avec les deux types de bombardement sont proches. La différence entre les deux est faible et elle correspond à l'incertitude expérimentale, indiquant que le rendement utile du silicium est optimisé pour les conditions d'analyse en SIMS dynamique. En plus avec :

$$UY_{Si} = \beta_{Si}^{-} \cdot \eta_{Si} \cong 0{,}16 \qquad (4.31)$$

Où : $\eta_{Si} < \eta_{Cs}$ et $\eta_{Cs} \cong 0{,}26$ (4.32)

Le silicium présente une distribution énergétique plus large que le césium, ce qui conduit à une baisse de la transmission du spectromètre par rapport au césium. Il en suit que la probabilité d'ionisation de Si^- doit être proche de 1. UY_{Si} est le rendement utile de Si^-, β_{Si}^{-} la probabilité d'ionisation du silicium et η_x est la transmission du spectromètre de l'élément considéré. La transmission du

césium a été déterminée pour Cs^+ en supposant la probabilité d'ionisation de cet élément égale à 1.

4.8. Références bibliographiques

[4.1] H. Gnaser, Phys. Rev. B, 54(23) (1996) 16456

[4.2] H. Gnaser, Appl. Surf. Sci., 203-204 (2003) 78-81

[4.3] H. Gnaser, Phys. Rev. B, 63 (2001) 45415

[4.4] P.A.W. van der Heide, M.S. Lim, S.S. Perry, J. Bennett, Appl. Surf. Sci., 203-204 (2003) 156-159

[4.5] P.A.W. van der Heide, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 194 (2002) 489-502

[4.6] P.A.W. van der Heide, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 86-89

[4.7] P.A.W. van der Heide, Appl. Surf. Sci., 157 (2000) 191

[4.8] P.A.W. van der Heide, Surf. Sci., 447 (2000) 62

[4.9] P.A.W. van der Heide, F.V. Azzarello, Surf. Sci., 532 (2003) L369-L377

[4.10] P.A.W. van der Heide, Surf. Science, 555 (2004) 193-208

[4.11] P.A.W. van der Heide, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 229 (2005) 35-45

[4.12] M. Bernheim, J. Rebière, G. Slodzian, SIMS II, (1979) 40

[4.13] M. Bernheim, G. Slodzian, SIMS VI , (1987) 139

[4.14] M. Bernheim, F. Le Bourse, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 27 (1987) 94

[4.15] H.B. Michaelson, J. Appl. Phys. 48 (11) (1977) 4729

[4.16] R.L. Gerlach, T.N. Rhodin, Surf. Sci. 19 (1970) 403

[4.17] D. Heskett, T. Maeda, A.J. Smith, W.R. Graham, N.J. DiNardo, E.W. Plummer, J. Vac. Sci. Technol. B 7(4) (1989) 915

[4.18] P.A.W. van der Heide C. Lupu, A. Kutana, J.W. Rabalais, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 90-93

[4.19] D. Santamore, K. Edinger, J. Orloff, J. Melngailis, J. Vac. Sci. Technol. B, 15(6) (1997) 2346

[4.20] T. Matsunaga, S. Yoshikawa, K. Tsukamoto, Surf. Sci., 515 (2002) 390

Chapitre 5
Simulations avec TRIDYN

5.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, les expériences ont fourni l'évolution des rendements utiles en fonction de la concentration surfacique en césium. Ce chapitre sert à mieux comprendre les phénomènes induits par l'irradiation ionique et le dépôt de césium neutre. De plus, la concentration surfacique en césium va être calculée en fonction des paramètres τ et T.

Dans les expériences réalisées, le césium est déposé à la surface des échantillons. Par conséquent, la concentration la plus élevée se trouve en surface. L'irradiation introduit une partie du césium dans la cible et conduit à un gradient de concentration en césium. Ce gradient de concentration ne peut pas être mesuré expérimentalement mais il est possible de le calculer par le logiciel de simulation TRIDYN [5.1-5.6]. Il est basé sur le logiciel TRIM [5.7-5.11]. TRIDYN fournit une description qualitative de l'évolution de la concentration surfacique en césium en fonction de l'ion primaire, de la profondeur, des paramètres τ et T et des différents substrats. En outre, la concentration des autres espèces, l'évolution du rendement de pulvérisation et de la distance érodée ont été suivies en fonction des mêmes paramètres. Ainsi, TRIDYN procure beaucoup d'informations, mais nécessite des temps de simulation longs de plusieurs jours à deux semaines. Plus de détails sur TRIM et TRIDYN se trouvent en annexe E.

5.2. Conditions des simulations

Les simulations reprennent les ions primaires et les cibles des expériences. Elles ont été réalisées dans les mêmes conditions que les expériences :

- Energie d'impact de 32,5 keV et angle d'incidence de 40° pour le bombardement Ga^+,
- Energie d'impact de 13 keV et angle d'impact de 35° pour le bombardement Cs^+.

Les paragraphes suivants présentent les résultats obtenus sur l'évolution de la concentration surfacique en césium et les grandeurs influencées par le dépôt de césium.

5.3. Phénomènes induits par bombardement ionique et dépôt de Cs°

Les phénomènes induits par le bombardement ionique et le dépôt de Cs° sont expliqués à l'aide du bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° sur du silicium. Le type de l'ion primaire ainsi que la nature du substrat peuvent avoir une influence sur l'importance d'un mécanisme, mais ils ne le changent pas de manière fondamentale.

5.3.1. Implantation et mélange atomique

Dans le chapitre 4, la croissance des rendements utiles a été expliquée à l'aide de la baisse du travail de sortie des électrons. Cette baisse a été induite par une augmentation de la concentration surfacique en césium. La variation de la concentration surfacique en césium peut être simulée par TRIDYN (Fig. 5.1 et paragraphe 5.3.). Les informations fournies par TRIDYN (complétant les résultats de cette thèse) ne se limitent pas seulement à ce point. Les simulations rendent visible le mélange des atomes Cs avec les atomes de la cible : pour les valeurs faibles de τ, la profondeur d'implantation des atomes Cs est faible mais elle augmente pour des vitesses de dépôt plus importantes. Les

concentrations les plus élevées se trouvent toujours en surface. Elle décroît rapidement avec la profondeur d'implantation (Fig. 5.1 et Fig. 5.2).

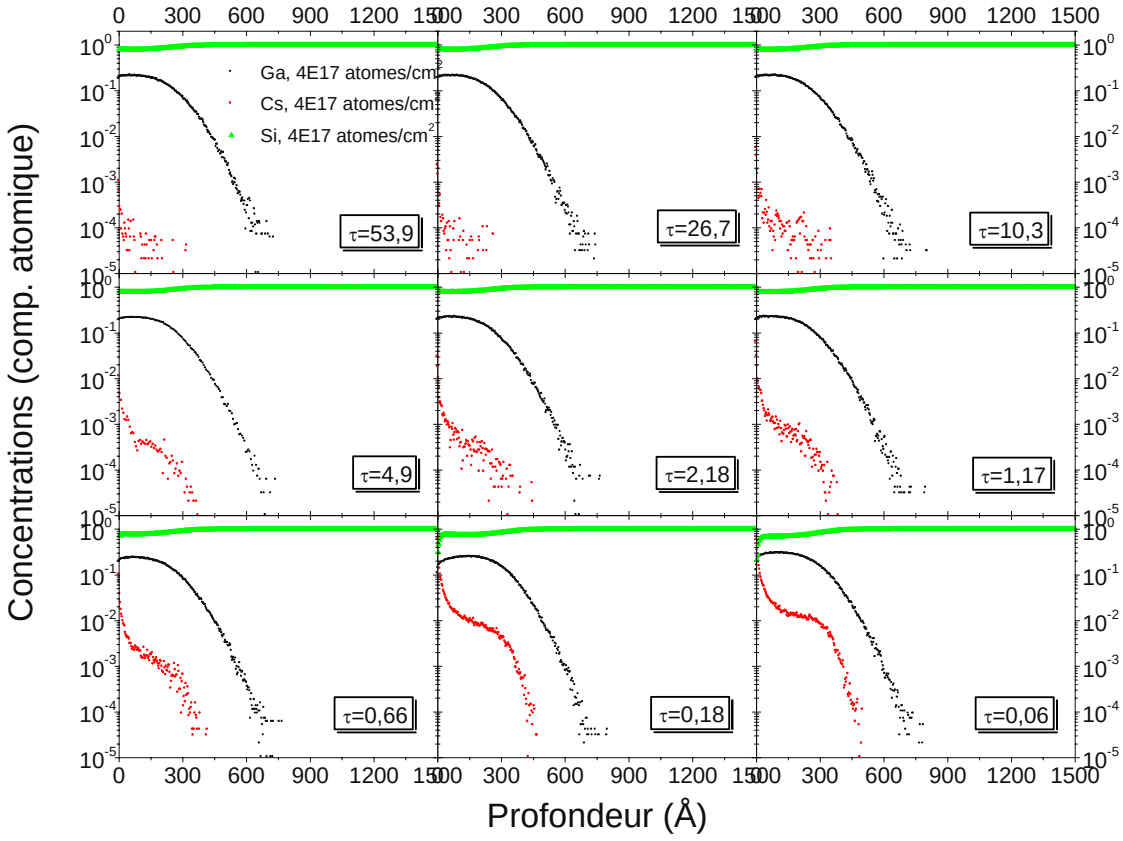


Fig. 5.1 : Variation des concentrations de Ga, Cs et Si en fonction de la profondeur dans le substrat pour des valeurs différentes de τ (bombardement Ga^+ / Cs^0 sur Si).

La profondeur d'implantation maximale du césium neutre ne dépend que peu du paramètre caractéristique τ. Elle croît lentement pour des valeurs de τ décroissant et augmente surtout pour les très faibles valeurs de τ (Fig. 5.2) : Dans ce dernier cas, le dépôt de césium l'emporte sur la pulvérisation dans une première phase. Un faible dépôt de matière est observé (distance érodée négative sur Fig. 5.3). Dans la deuxième phase, la pulvérisation est plus rapide que le dépôt de césium neutre (distance érodée positive). Par contre, une concentration surfacique en césium élevée modifie la composition de la cible de manière significative et induit des profondeurs d'implantation de Cs° plus importantes.

La concentration surfacique en césium a un effet identique sur la profondeur d'implantation de Ga^+. Pour les valeurs de τ variant entre 53,9 et 0,66 elle croît très lentement. La concentration maximale en gallium augmente également très faiblement (Fig. 5.4). Par contre, pour les valeurs très faibles de τ, la concentration maximale en gallium augmente significativement et se retrouve à des profondeurs plus importantes. Ainsi, le dépôt de césium modifie la composition de la cible et influe également sur la profondeur d'implantation des ions gallium.

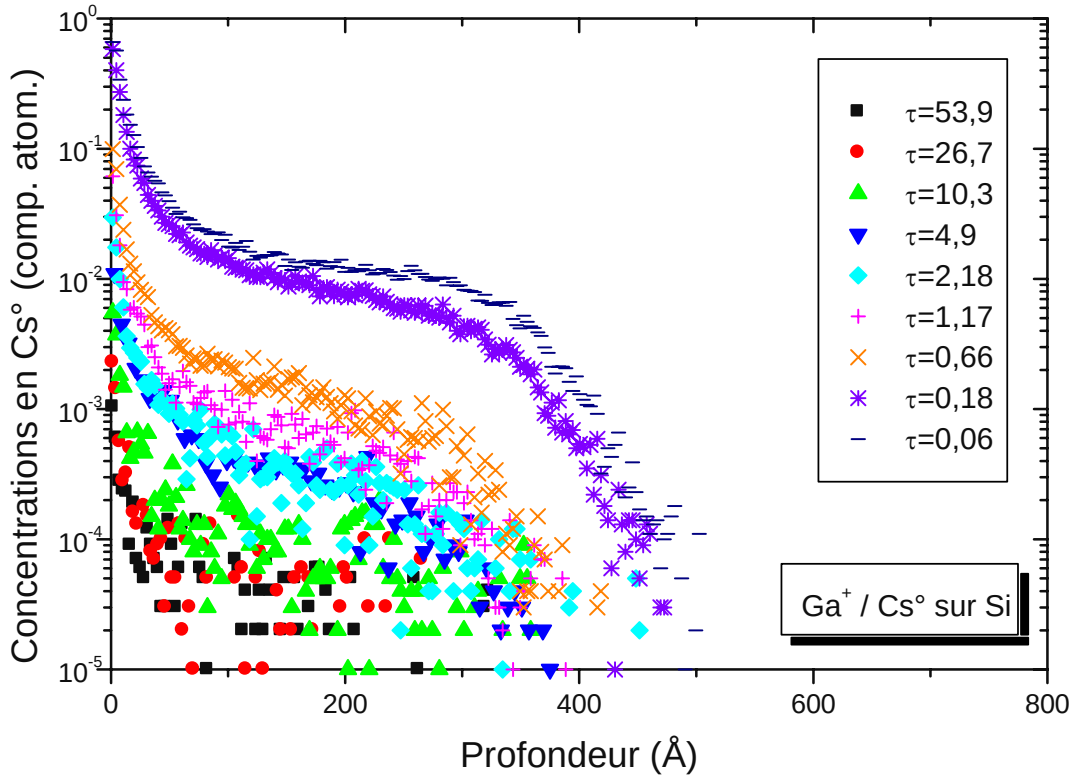


Fig. 5.2 : Variation de la concentration en Cs^0 en fonction de la profondeur dans l'échantillon pour des valeurs différentes de τ (bombardement Ga^+ / Cs^0 sur Si).

Les variations des concentrations en césium neutre et en gallium sont complémentaires de la variation de la concentration en silicium (Fig. 5.5). En effet, pour chaque profondeur, la somme des trois éléments donne la composition totale de l'échantillon. Dans la zone de faible profondeur, la concentration en silicium est la plus faible. Cette zone se propage sur des profondeurs plus élevées lorsque la valeur du paramètre caractéristique τ

diminue. La concentration à la surface diminue de manière importante à partir des valeurs de τ égales à 0,66.

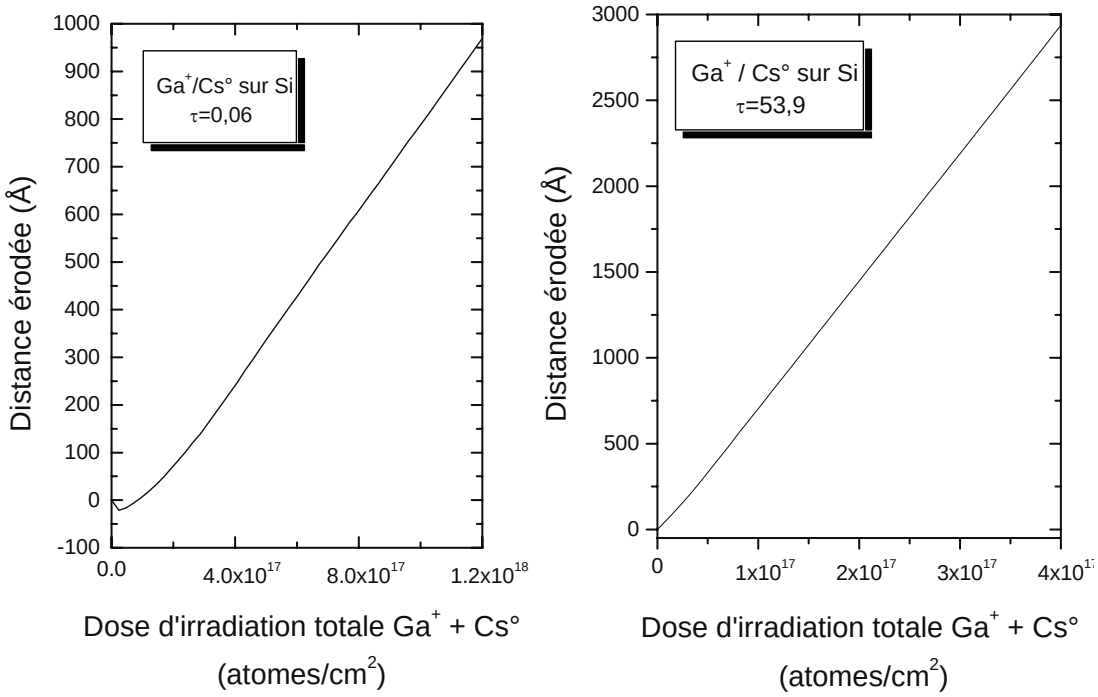


Fig. 5.3 : Evolution de la distance érodée en fonction de la dose d'irradiation totale pour le bombardement Ga^+ / Cs° sur Si. A gauche τ=0,06, à droite τ=53,9.

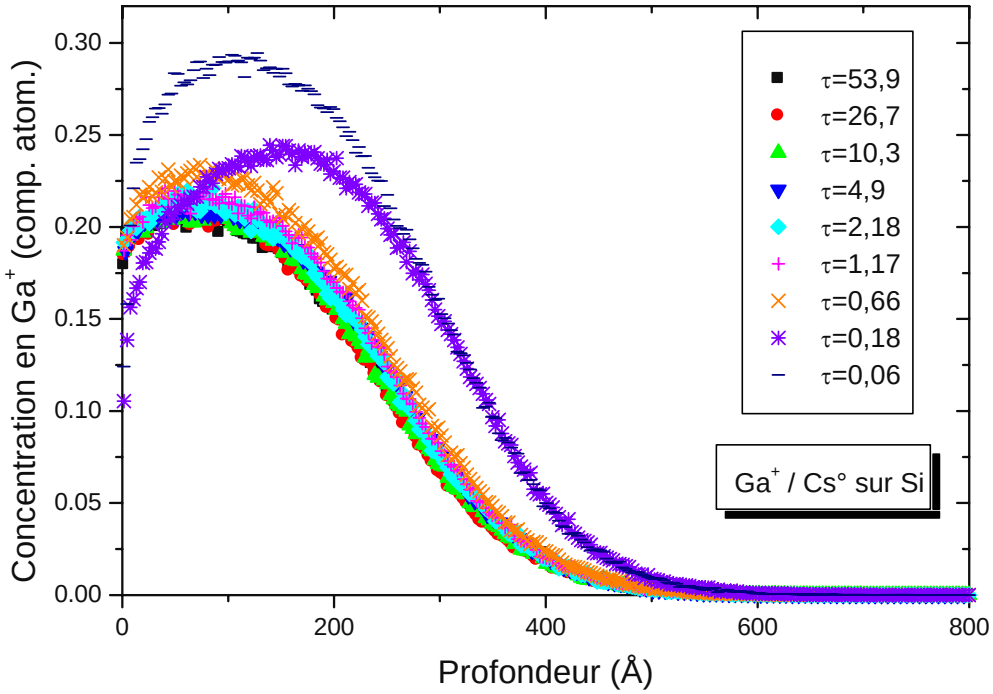


Fig. 5.4 : Concentration de Ga^+ en fonction de la profondeur dans le substrat pour des valeurs différentes de τ (bombardement Ga^+ / Cs^0 sur Si).

Dans ce régime, le rendement utile croît encore de manière importante en fonction des valeurs de τ décroissant (voir chapitre 4). Par conséquent, le gain en probabilité d'ionisation est beaucoup plus important que la perte en concentration en silicium. Ceci montre que le rendement utile lors des expériences de bombardement ionique – dépôt de césium neutre dépend à la fois de la concentration en césium qui intervient sur la probabilité d'ionisation et de la concentration de l'élément de la matrice. Le rendement utile maximum est obtenu lorsque le produit probabilité d'ionisation de l'ion analysé – concentration en élément de la matrice est maximisé.

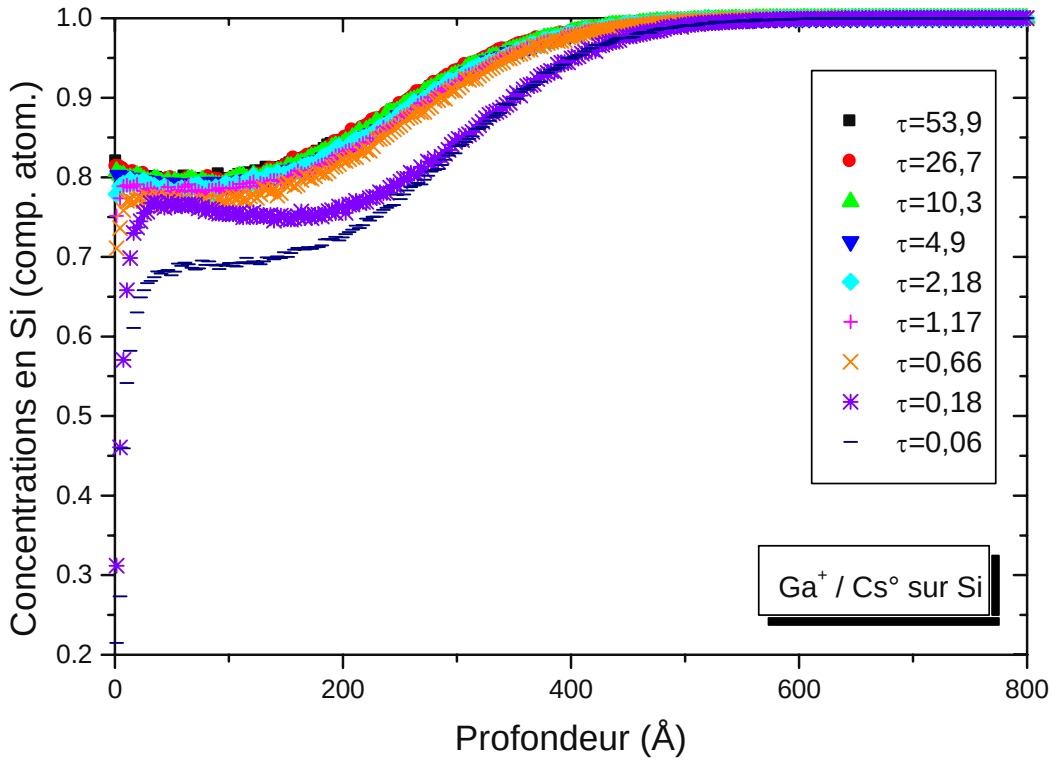


Fig. 5.5: Evolution de la concentration en Si en fonction de la profondeur dans l'échantillon pour des valeurs différentes de τ (bombardement Ga^+ / Cs^0 sur Si).

5.3.2. Influence de la composition des particules incidentes sur le rendement de pulvérisation

La valeur du paramètre τ reflète la composition des particules incidentes. Pour les valeurs faibles de τ, la proportion des atomes Cs° dans le faisceau incident

augmente et la vitesse de dépôt gagne en poids par rapport à la vitesse d'érosion.

Dans le régime d'équilibre, les concentrations des particules incidentes dans le substrat sont constantes. En moyenne un atome où un ion Cs / Ga est pulvérisé pour une nouvelle particule Cs° / Ga^+ incidente. Il en découle que la somme des rendements de pulvérisation du césium et du gallium est toujours égale à 1 (Fig. 5.6). Par contre, le rendement de pulvérisation de chacun de ces deux éléments reflète la valeur de τ et la composition des particules incidentes (Fig. 5.7). Le rendement de pulvérisation du gallium est importante pour les valeurs élevées de τ (vitesse d'érosion importante) et diminue pour les faibles valeurs de τ (vitesse de dépôt importante). La variation du rendement de pulvérisation du césium présente un comportement inverse.

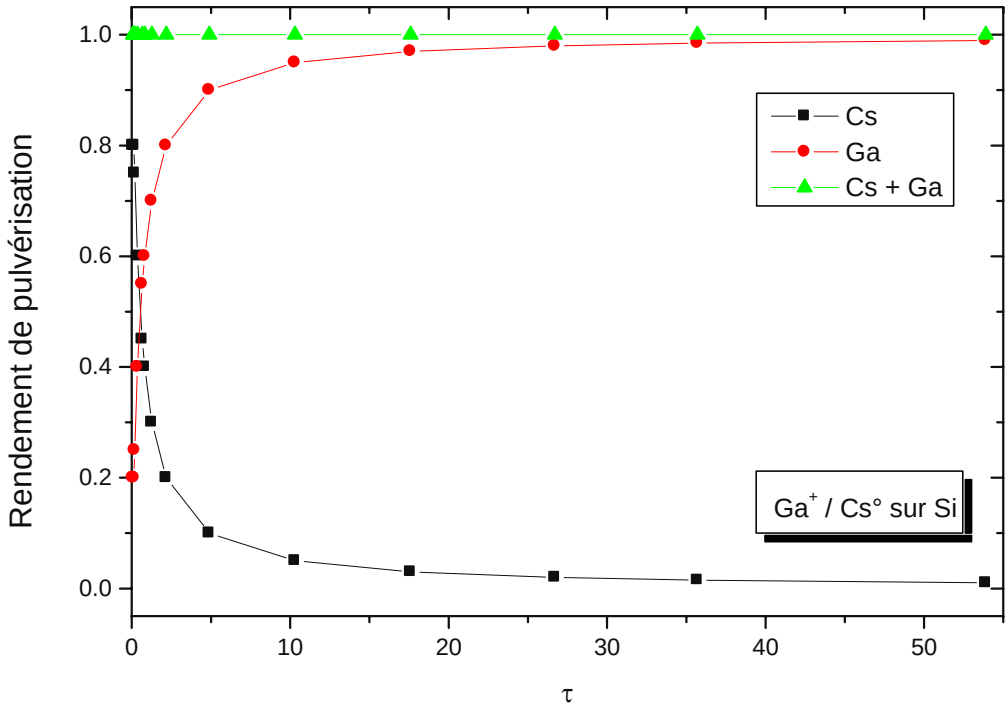


Fig. 5.6 : Evolution des rendements de pulvérisation de Ga, Cs et Ga + Cs en fonction de τ (bombardement Ga^+ / dépôt de Cs^0 sur du silicium).

Le rendement de pulvérisation totale dépend également de la valeur du paramètre τ et donc de la composition du faisceau primaire. L'énergie apportée par les ions primaires détermine le rendement de pulvérisation. Comme l'énergie diminue en même temps que la proportion des ions Ga^+ dans

le faisceau incident, la variation du rendement de pulvérisation total suit cette variation (Fig. 5.7 et Fig. 5.8).

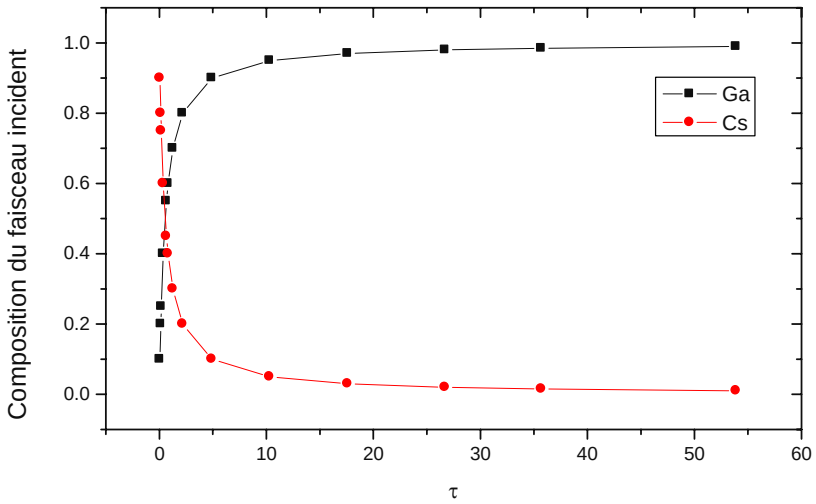


Fig. 5.7 : Evolution de la composition du faisceau primaire en fonction de τ (bombardement Ga^+ / dépôt de Cs^0 sur du silicium).

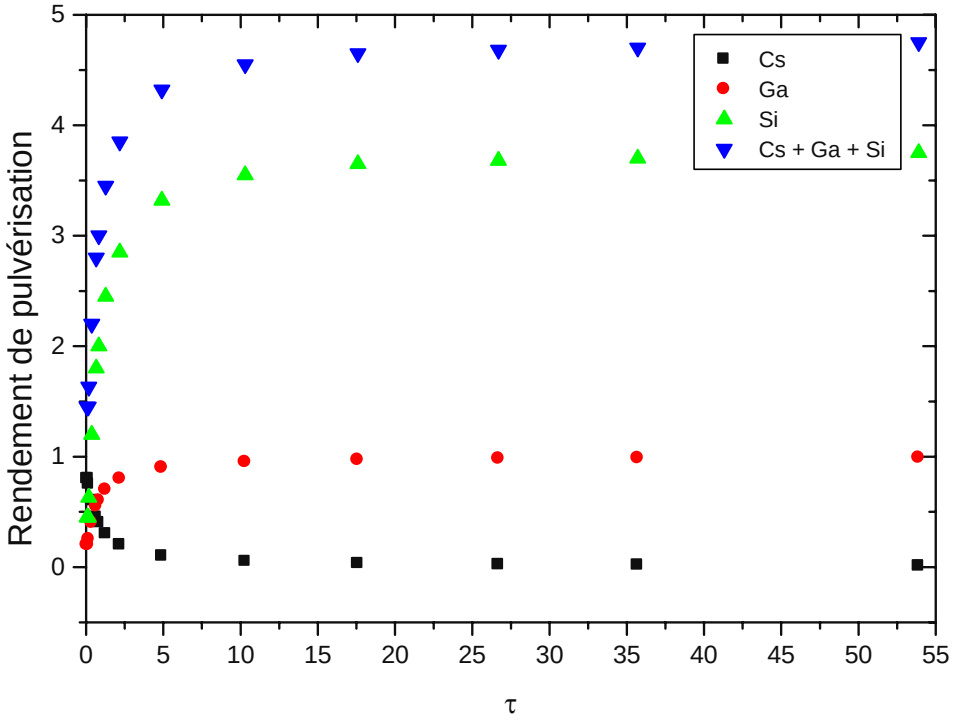


Fig. 5.8 : Evolution des rendements de pulvérisation total et partiels de Cs, Si et Ga en fonction du paramètre τ pour le bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° sur du silicium.

Ces raisonnements restent valables pour les bombardements avec l'ion Cs^+ et pour les autres substrats. Le rendement de pulvérisation de l'élément du substrat est la seule grandeur qui varie, car il dépend de la densité de la cible. Ainsi ces résultats ne sont pas présentés.

5.4. Simulation des concentrations surfaciques en Cs

Les concentrations surfaciques moyennes ont été calculées sur des profondeurs différentes. Sur les graphes, seule la profondeur maximale des zones sur lesquelles les concentrations sont calculées, a été indiquée (Fig. 5.9).

En outre, sur la légende des figures, Cs^+ désigne le césium introduit dans la cible par bombardement ionique et Cs° le césium déposé sur la surface de la cible.

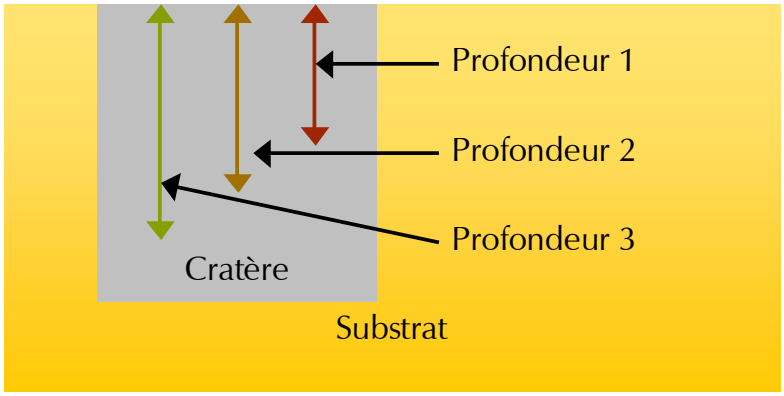


Fig. 5.9 : Schémas des profondeurs sur lesquelles les concentrations surfaciques moyennes sont calculées.

5.4.1. Substrat de Si

5.4.1.1. Bombardement Ga^+/Cs°

La concentration surfacique maximale en césium est donnée pour la valeur moyennée sur 1,5 Å, donc celle de l'extrême surface. Elle est d'environ 70% (Fig. 5.10). Cette valeur correspond au τ minimal choisi de façon identique au τ minimal des expériences. Si la valeur de τ augmente légèrement, la concentration surfacique en césium chute rapidement (Fig. 5.10).

Les concentrations moyennées sur des profondeurs faibles sont toujours plus élevées que celles moyennées sur des profondeurs plus élevées (Fig. 5.10). Le césium neutre est déposé sur la surface de l'échantillon et l'implantation dans

l'échantillon est seulement induite par le bombardement Ga^+. Ainsi, la plupart du césium neutre se trouve à la surface de l'échantillon. Cette remarque reste valable pour le bombardement $Ga^+/Cs°$ sur les autres matrices (Fig. 5.13, Fig. 5.14 et Fig. 5.15).

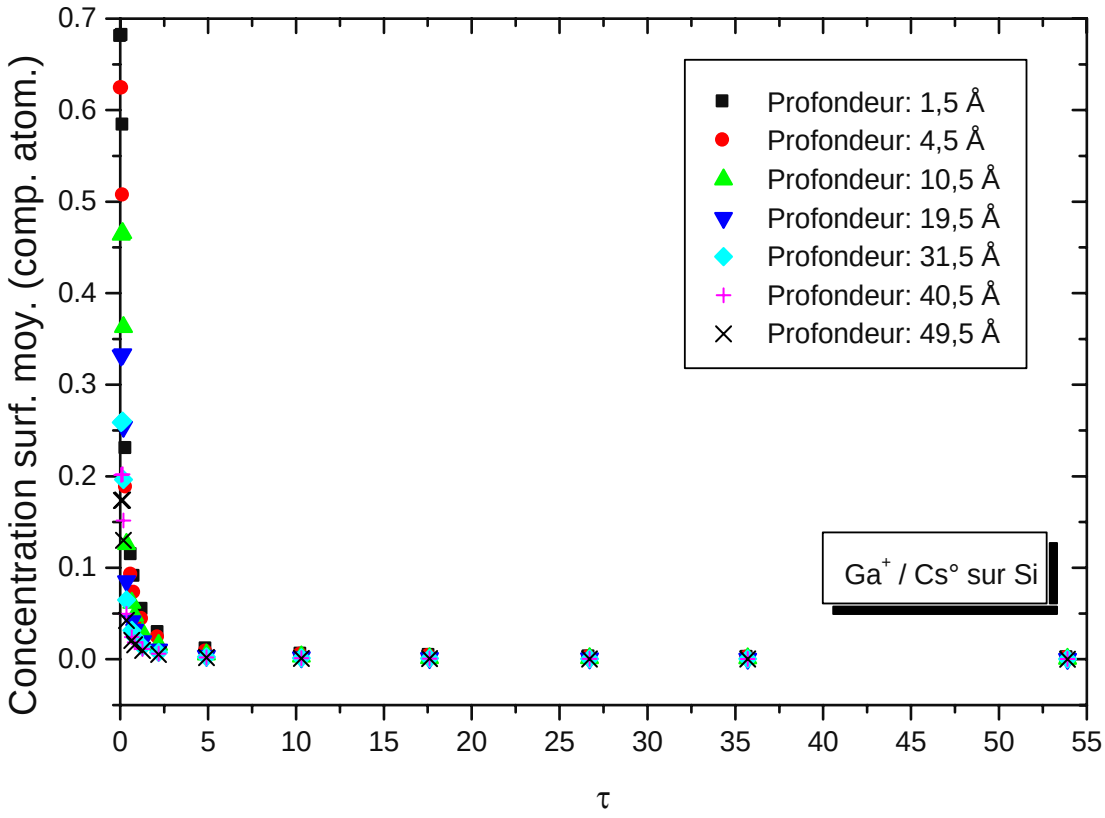


Fig. 5.10 : Evolution de la concentration surfacique moyenne en Cs en fonction de τ pour le bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° sur du silicium.

5.4.1.2. Bombardement $Cs^+/Cs°$

La concentration surfacique en césium des valeurs élevées de τ ou de T est plus importante pour le bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° (Fig. 5.11 et Fig. 5.10). Ceci est dû à l'implantation des ions Cs^+ provenant du bombardement primaire. Les simulations pour le bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° conduisent à une concentration surfacique maximale de 95% (Fig. 5.11). Cette même valeur aurait pu être obtenue pour les simulations avec le bombardement $Ga^+/Cs°$, mais comme la concentration surfacique en Cs° augmente très rapidement pour les valeurs faibles de τ et T, elle ne peut être reproduite que très difficilement.

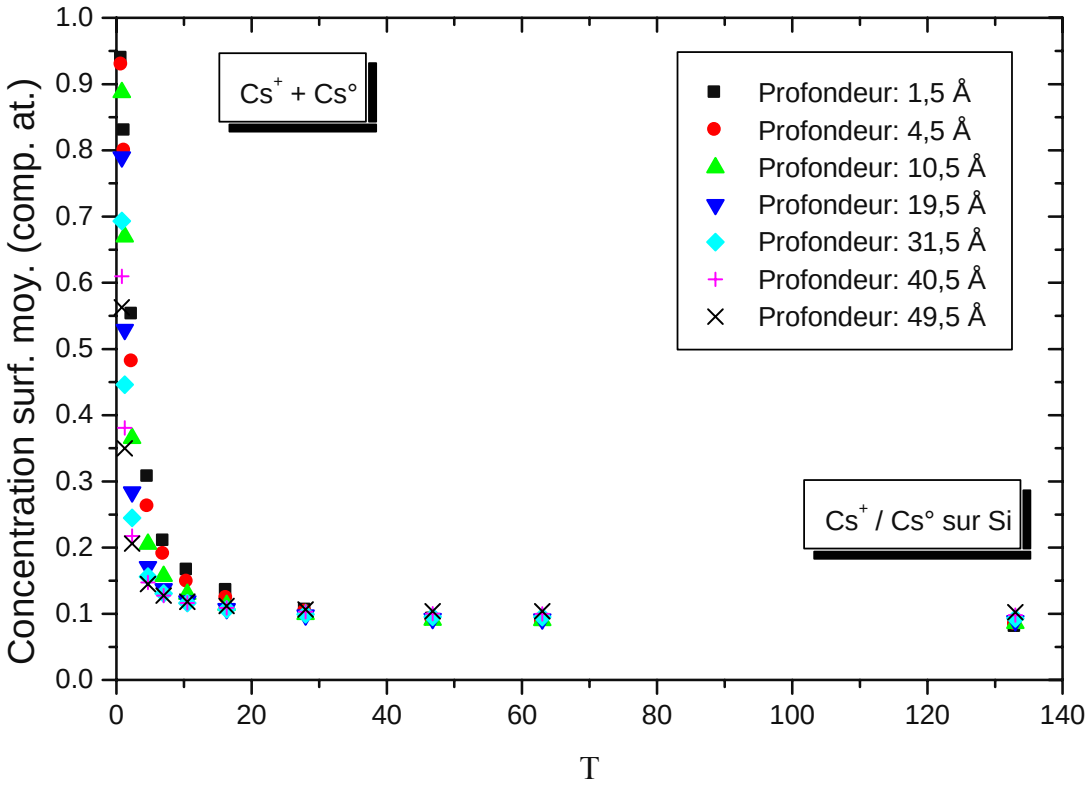


Fig. 5.11 : Evolution de la concentration surfacique moyenne en Cs en fonction de T pour le bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° sur du silicium.

Aux valeurs élevées de T, le césium est introduit majoritairement par le bombardement Cs^+. L'implantation de Cs^+ dans l'échantillon est donc le mécanisme d'apport de césium prédominant et Cs^+ se retrouve majoritairement à des profondeurs plus importantes que les atomes Cs déposés. Ainsi, aux vitesses d'érosion rapides, la concentration surfacique moyennée sur les profondeurs les plus importantes est la plus élevée. Aux valeurs plus faibles de T, la situation est inversée. Le dépôt de césium neutre commence à être plus important que l'implantation de Cs^+. Le césium se trouve majoritairement à la surface et la concentration surfacique moyennée sur une profondeur faible devient la plus importante (Fig. 5.11). Cette remarque reste valable pour le bombardement Cs^+/Cs° sur les autres matrices (Fig. 5.12, Fig. 5.16, Fig. 5.17 et Fig. 5.18).

5.4.2. Bombardement Cs^+/Cs° sur GaAs

Les expériences avec le bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° ont conduit à des fonds de cratères rugueux et à des données inexploitables. Par conséquent, les

simulations pour la cible GaAs se limitent au bombardement Cs^+ / dépôt de Cs°.

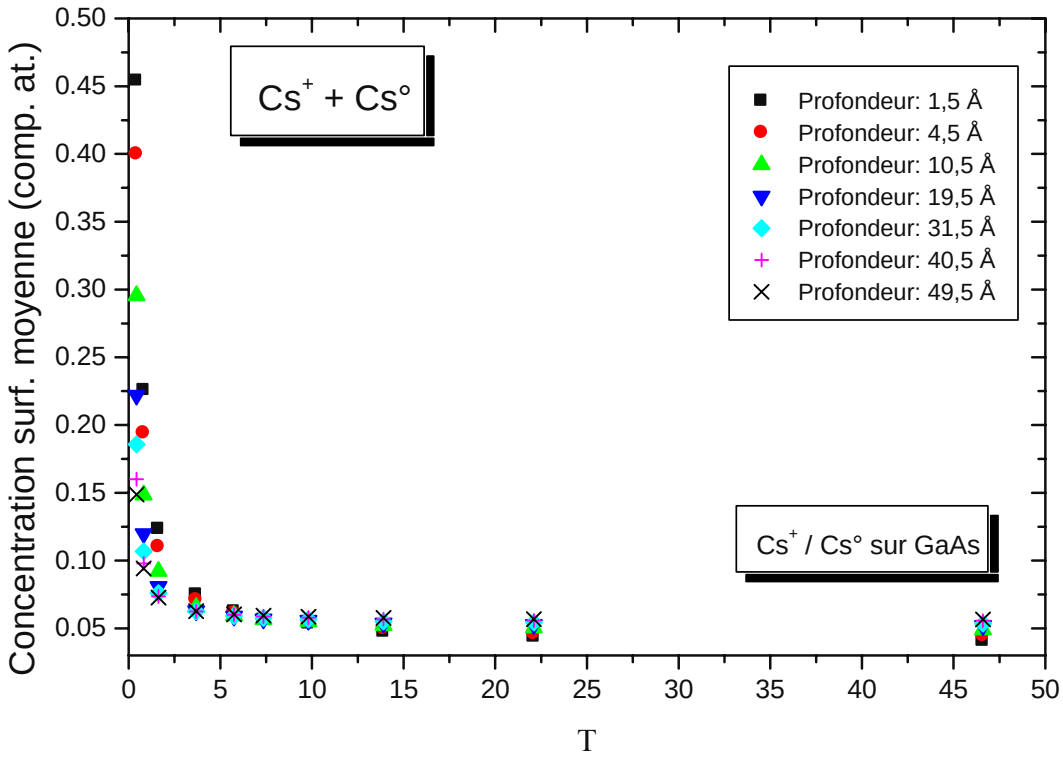


Fig. 5.12 : Evolution de la concentration surfacique moyenne en Cs en fonction de T pour le bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° sur du GaAs.

Les graphes du bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° sur du GaAs reprennent en partie les caractéristiques des graphes du bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° sur du silicium. L'implantation des ions primaires Cs^+ conduit, pour les valeurs élevées de T, à des concentrations en césium non négligeables (Fig. 5.12 et Fig. 5.11).

En revanche, la concentration surfacique maximale en césium, à valeur de T égale, est plus faible que pour le bombardement sur Si (46% contre 95%, Fig. 5.12 et Fig. 5.11). Pour les valeurs élevées de T, le bombardement conduit également à des concentrations en césium plus faibles (2% contre 8%, Fig. 5.12 et Fig. 5.11).

5.4.3. Substrats de InP, Al et Ni

5.4.3.1. Bombardement Ga^+/Cs°

Les substrats InP, aluminium et nickel ont un comportement comparable à celui du substrat silicium. Les valeurs minimales du paramètre τ sont proches. De ce fait, des différences de concentrations surfaciques maximales en césium sont dues à des rendements de pulvérisation différents.

La matrice InP est le deuxième substrat polyatomique. Le bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° sur de l'InP montre un comportement identique au bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° sur du silicium. La concentration surfacique maximale en césium (85%) (Fig. 5.13) est comparable à celles obtenues sur du silicium (70% pour bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° et 90% pour bombardement Cs^+ / dépôt de Cs°, Fig. 5.10 et Fig. 5.11).

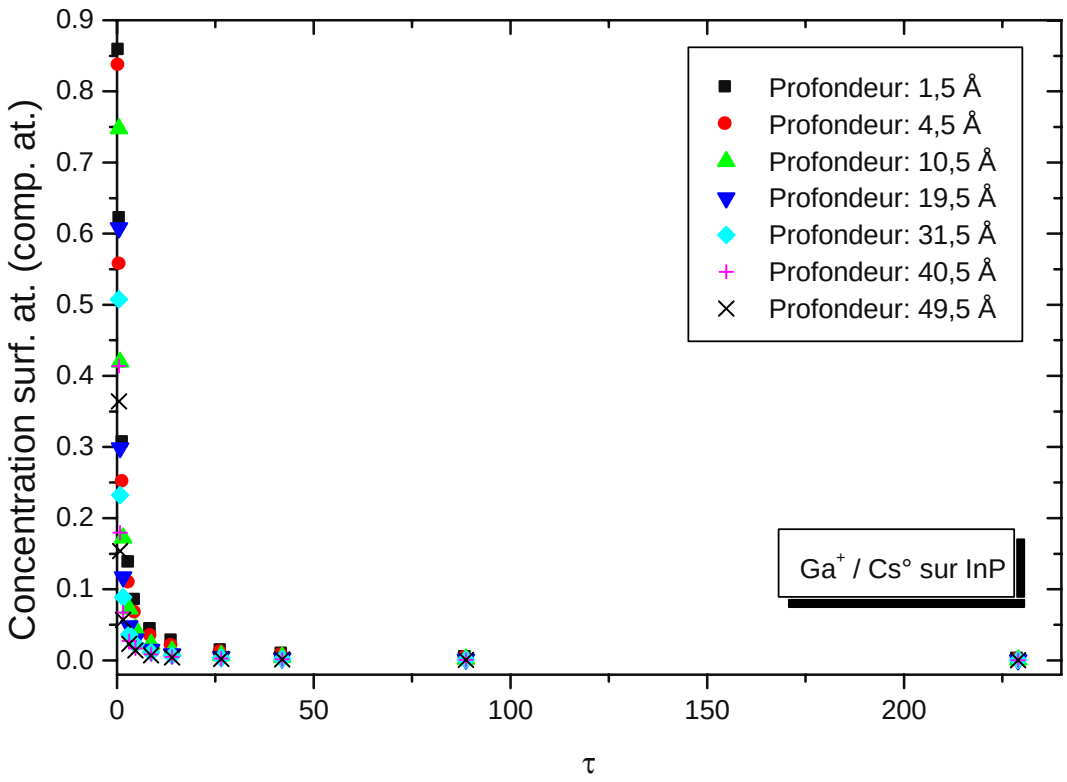


Fig. 5.13 : Evolution de la concentration surfacique moyenne en Cs en fonction de τ pour le bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° sur de l'InP.

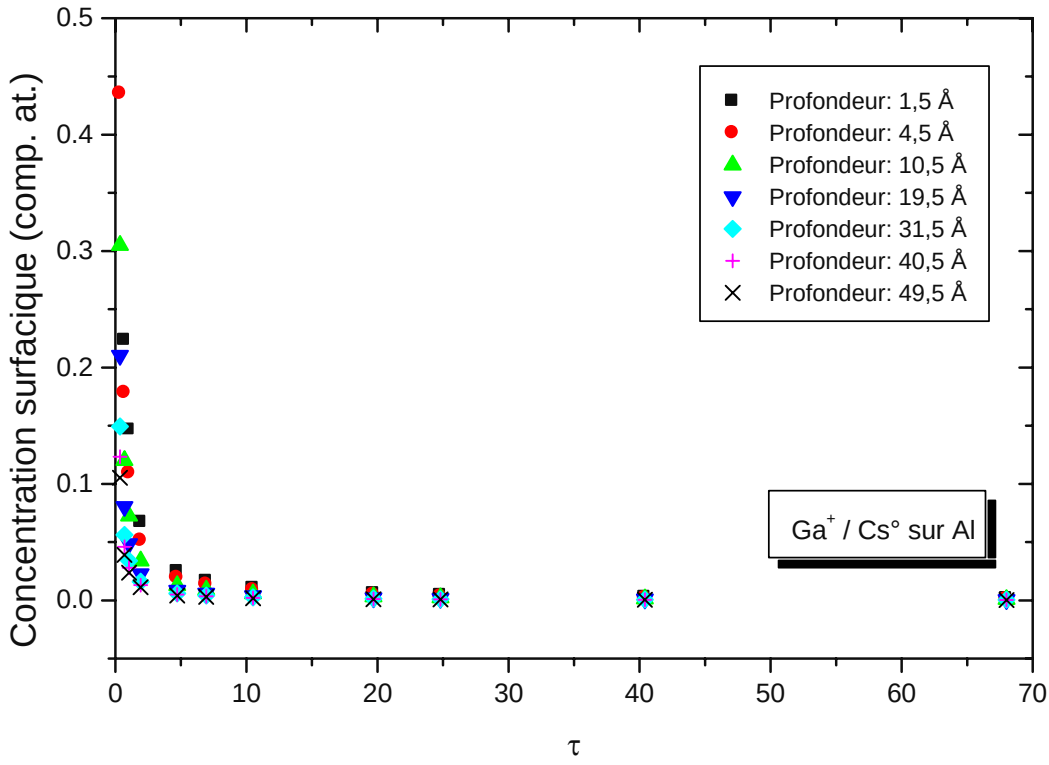


Fig. 5.14 : Evolution de la concentration surfacique moyenne en Cs en fonction de τ pour le bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° sur de l'aluminium.

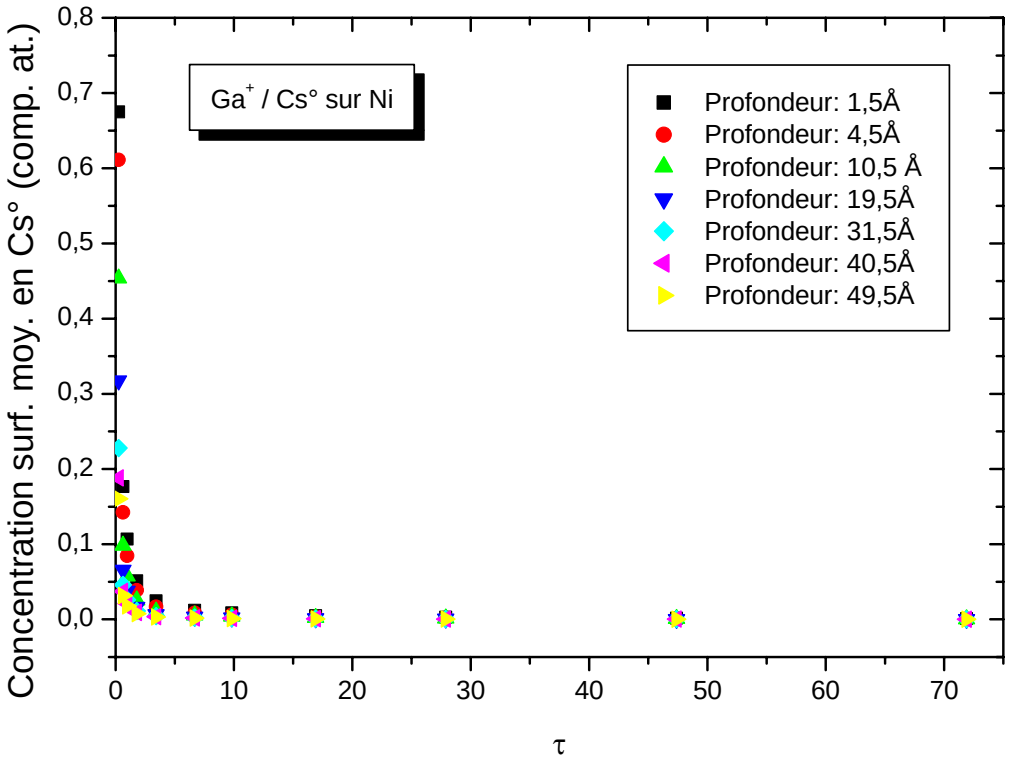


Fig. 5.15 : Evolution de la concentration surfacique moyenne en Cs en fonction de τ pour le bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° sur du nickel.

Pour le substrat aluminium, la concentration surfacique moyenne maximale (50%, Fig. 5.14) est beaucoup plus faible que pour le bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° sur du silicium (70%, Fig. 5.10). Par contre, elle est beaucoup plus proche de celle du bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° sur du GaAs (46%, Fig. 5.12).

La concentration surfacique maximale en césium dans le substrat de nickel est de 68% (Fig. 5.15). Elle est identique à celle du bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° sur du silicium (Fig. 5.10).

5.4.3.2. Bombardement Cs^+/Cs°

Les variations des concentrations surfaciques en césium pour les substrats InP, aluminium et nickel suivent les mêmes tendances que celles du substrat silicium. Des différences de concentrations surfaciques maximales et de concentrations en césium pour les valeurs élevées de T sont dues à des variations des rendements de pulvérisation.

Les résultats obtenus avec les simulations sur le bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° sur de l'InP ressemblent beaucoup aux résultats du bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° sur du silicium. La concentration surfacique maximale en césium (81%, Fig. 5.16) est proche de celle pour les bombardements Cs^+ / dépôt de Cs° sur du silicium (95%, Fig. 5.11) et sur de l'InP (85%, Fig. 5.13). Les comparaisons des concentrations surfaciques maximales se font toujours pour des valeurs de T identiques.

Pour le substrat aluminium, la concentration surfacique moyenne maximale (70%,

Fig. 5.17) est nettement plus élevée que pour le bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° sur de l'aluminium (50%, Fig. 5.14). Elle est également plus importante que pour le bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° sur du GaAs (46%, Fig. 5.12), mais reste plus faible que pour les bombardements Cs^+ / dépôt de Cs° sur du silicium (95%, Fig. 5.11) et sur de l'InP (81%, Fig. 5.16).

La concentration surfacique maximale en césium dans le substrat nickel est de 88% (Fig. 5.18). Elle est légèrement supérieure à celle du bombardement Cs^+

/ dépôt de Cs° sur de l'InP (Fig. 5.16) et légèrement inférieure à celle du bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° sur du silicium (Fig. 5.11).

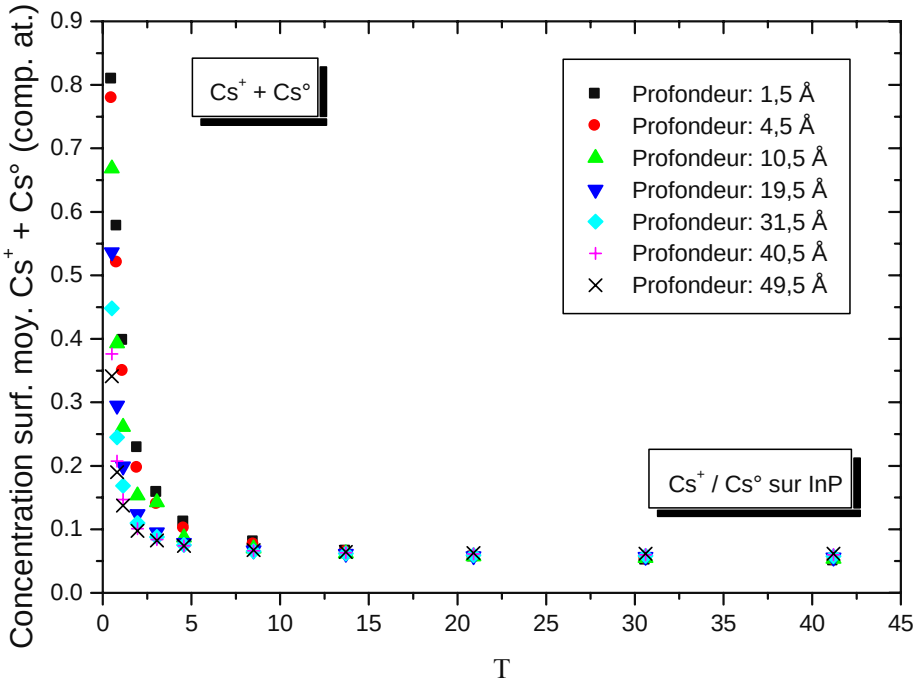


Fig. 5.16 : Evolution de la concentration surfacique moyenne en Cs en fonction de T pour le bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° sur de l'InP.

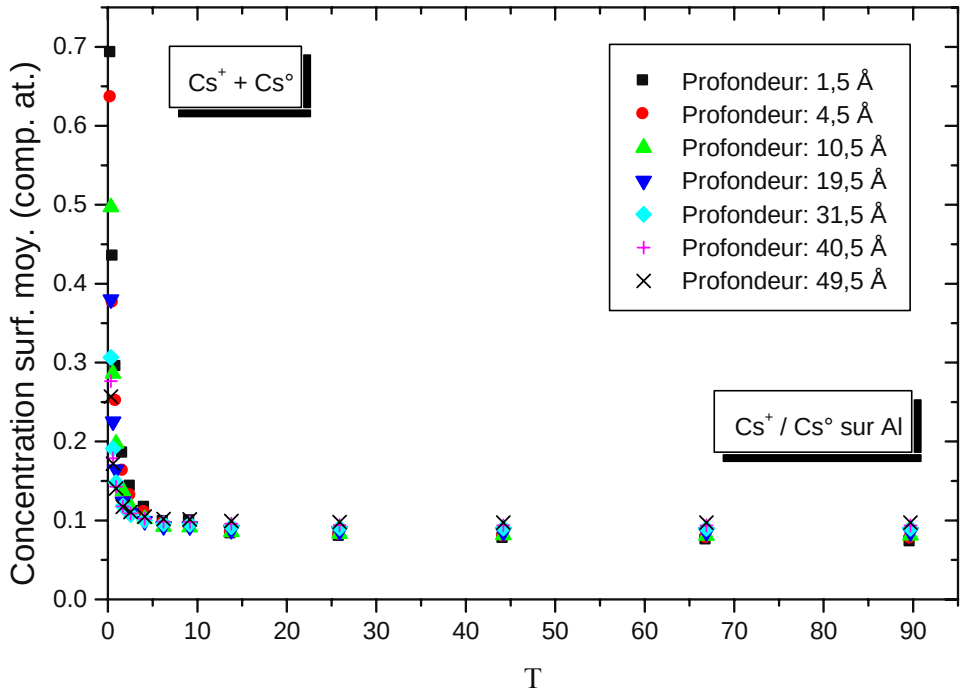


Fig. 5.17 : Evolution de la concentration surfacique moyenne en Cs en fonction de T pour le bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° sur de l'aluminium.

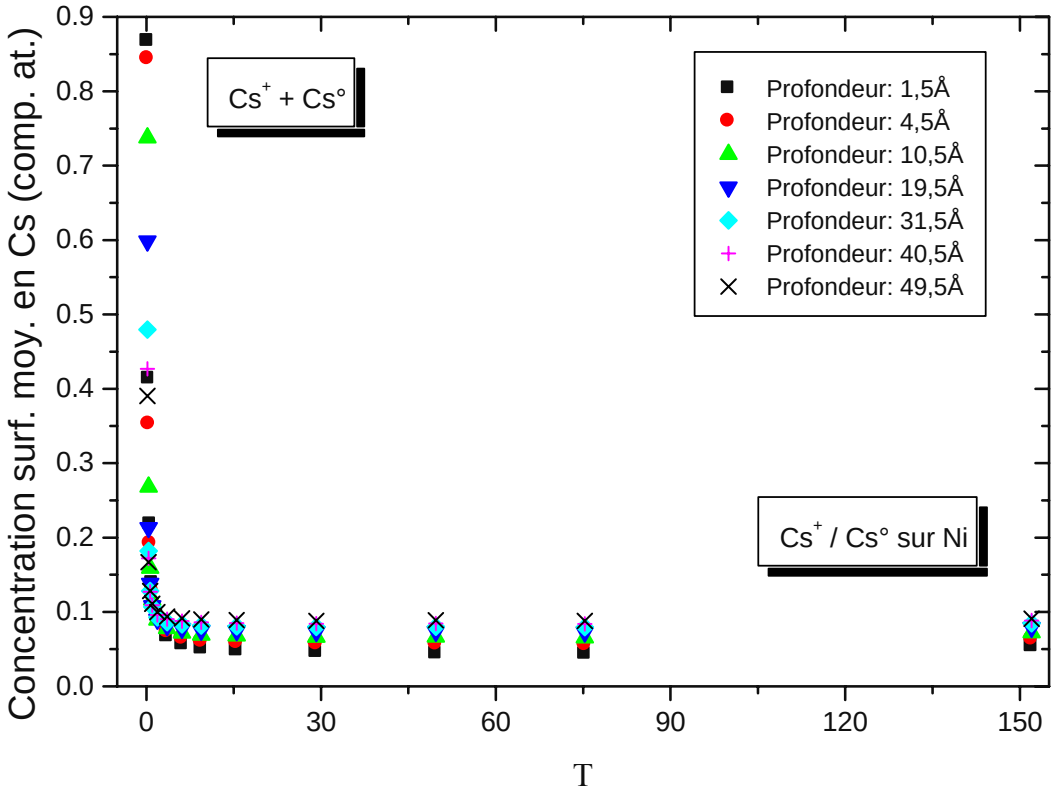


Fig. 5.18 : Evolution de la concentration surfacique moyenne en Cs en fonction de T pour le bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° sur du nickel.

5.5. Conclusions

Les simulations avec TRIDYN donnent accès à des mécanismes microscopiques induits par l'irradiation ionique. En effet, l'évolution des différentes concentrations en fonction de la dose d'irradiation ainsi que l'effet du dépôt de césium neutre sur ces grandeurs ont pu être observés. En outre, l'évolution du rendement de pulvérisation en fonction des paramètres τ et T pour les bombardements Ga^+ / dépôt de Cs° et Cs^+ / dépôt de Cs° sur les différentes matrices ainsi que l'évolution de la concentration surfacique en césium ont été déterminées.

Les concentrations surfaciques maximales en césium présentent toutes des valeurs élevées. De plus, le dépôt de césium neutre permet de faire varier la concentration surfacique en césium sur toute la gamme des concentrations. Par contre, l'ajustement de la concentration surfacique en césium dans la zone des petites valeurs de τ et de T est assez délicat car une faible variation des

paramètres τ et T conduit à une variation importante de la concentration surfacique en césium. Ceci peut mener à un problème de reproductibilité de la concentration surfacique en césium et donc à des faibles augmentations des rendements utiles.

La croissance rapide des concentrations surfaciques en césium pour les faibles valeurs de τ et de T conduit également à des différences entre les concentrations surfaciques maximales. Chaque matrice présente un rendement de pulvérisation différent. Ainsi, pour un rapport identique entre le nombre d'ions incidents et le nombre d'atomes de césium neutre déposé, la valeur de τ, respectivement de T, dépend de la matrice. Cette même observation est vraie pour la concentration surfacique en césium. Elle varie donc de manière complexe en fonction des paramètres τ et T et en fonction de la nature de l'ion primaire et du substrat. Seule un nombre très important de simulations peut fournir la valeur de τ et de T pour chaque substrat pour laquelle une même concentration surfacique maximale est obtenue. Ceci n'a pas été réalisé car chaque simulation dure entre plusieurs jours et deux semaines.

Le chapitre suivant compare la variation des concentrations surfaciques en césium à la variation des rendements utiles des différentes matrices en fonction des paramètres caractéristiques τ et T. Cette comparaison se fait à l'aide des concentrations surfaciques moyennées sur les profondeurs les plus faibles (sur une profondeur de 1,5 Å). Ce sont les concentrations les plus élevées qui contribuent le plus à la variation du travail de sortie des électrons et donc à l'augmentation des rendements utiles.

5.6. Références bibliographiques

[5.1] W. Möller, W. Eckstein, Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B 2 (1984) 814

[5.2] W. Möller, W. Eckstein and J.P. Biersack, Comput. Phys. Commun. 51 (1988) 355

[5.3] W. Eckstein, J.P. Biersack, Appl. Phys. A 37 (1985) 95

[5.4] W. Eckstein, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 171 (2000) 435

[5.5] W. Eckstein, J. Nucl. Materials, 281 (2000) 195

[5.6] W. Eckstein, V.I. Shulga, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 164-165 (2000) 748-754

[5.7] J.P. Biersack, L.G. Haggmark, Nucl. Instrum. Methods , 174 (1980) 257

[5.8] J.P. Biersack, W. Eckstein, Appl. Phys. A, 34 (1984) 73

[5.9] W. Eckstein, W. Möller, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 7/8 (1985) 727

[5.10] H. H. Andersen, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 18 (1987) 321

[5.11] W. Eckstein, V.I. Shulga, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 164-165 (2000) 748-754

Chapitre 6
Comparaison des résultats expérimentaux avec les simulations

6.1. Introduction

Dans le chapitre 4, les rendements utiles ont été calculés pour divers éléments provenant de différentes matrices. Ces matrices ont été soumises à deux types de bombardement. Ainsi, l'évolution des rendements utiles a été tracée en fonction des paramètres τ et T. Ces deux paramètres caractérisent bien la concentration surfacique en césium mais ne permettent pas d'obtenir l'ordre de grandeur de cette concentration. Ce dernier point a été réalisé dans le chapitre 5 à l'aide des simulations TRIDYN : la concentration surfacique en césium a été déterminée par simulation à la fois pour le bombardement Ga^+ / dépôt de césium neutre et pour le bombardement Cs^+ / dépôt de césium neutre sur les différentes matrices. Les conditions des simulations correspondaient aux conditions expérimentales.

Dans ce chapitre, l'évolution des rendements utiles issus des expériences va être comparée à l'évolution des concentrations surfaciques obtenues par simulation afin de montrer leur corrélation (Fig. 6.1). Dans une deuxième phase les rendements utiles vont être représentés en fonction de la concentration surfacique en césium. Ces graphiques peuvent être comparés à la figure théorique traçant la probabilité d'ionisation en fonction du taux de couverture en césium (Fig. 2.5) afin de valider le modèle à effet tunnel électronique.

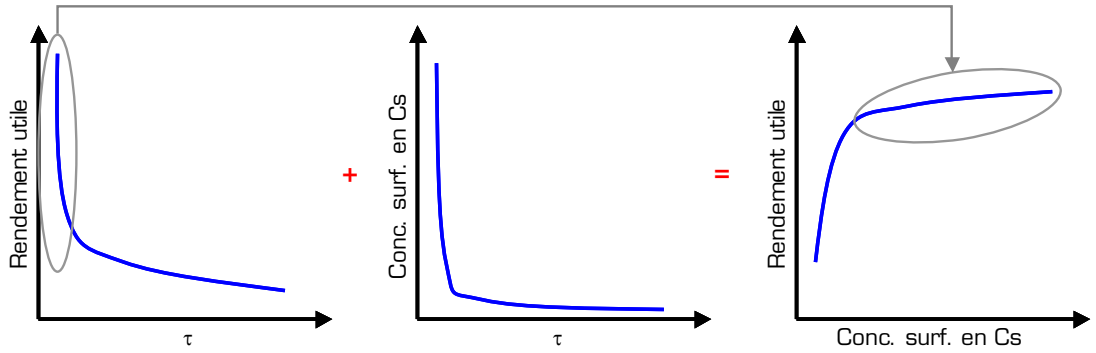


Fig. 6.1 : Construction de l'évolution du rendement utile en fonction de la concentration surfacique en Cs depuis les variations du rendement utile en fonction de τ et de la concentration en Cs en fonction de τ.

Même si le modèle à effet tunnel électronique est validé par les résultats expérimentaux, il donne seulement une description qualitative des phénomènes de surface et non une description quantitative. D'une part, dans les expériences de dépôt de métaux alcalins qui ont comme but de mesurer la variation du travail de sortie des électrons, le dépôt est réalisé dans des conditions statiques. Les atomes se déposent sur une surface qui n'est pas perturbée. D'autre part, lors des expériences avec un instrument SIMS, la surface est constamment perturbée par l'irradiation ionique et des ions sont implantés dans le substrat. Ainsi, le travail de sortie des électrons n'est plus celui d'un substrat avec un dépôt de césium mais celui d'un substrat dans lequel se trouve du césium (implanté) et qui possède un dépôt de césium à la surface.

6.2. Corrélation entre rendement utile et concentration surfacique en césium

6.2.1. Introduction

Dans cette partie, la corrélation entre la variation des rendements utiles et la variation des concentrations surfaciques en césium sera montrée. Les variations des deux types de courbes ne sont pas identiques, mais se limite bien à une corrélation : la concentration surfacique en césium, respectivement le rendement utile, dépend directement, respectivement indirectement, des

paramètres τ et T (voir paragraphe 4.2.4). En effet, les paramètres τ et T déterminent la concentration surfacique en césium qui intervient sur le travail de sortie des électrons. Ce dernier influe de manière exponentielle sur le rendement utile. Ainsi, il n'y a pas de relation linéaire entre la concentration surfacique en césium et les rendements utiles.

La corrélation est rendue visible en traçant les rendements utiles et les concentrations surfaciques en césium en fonction de τ et de T sur un même graphique.

6.2.2. Résultats pour Si

Les graphiques donnant les variations des rendements utiles en fonction du paramètre τ pour le bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° et en fonction du paramètre T pour le bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° ont été superposés avec celles des concentrations surfaciques en césium pour les bombardements respectifs.

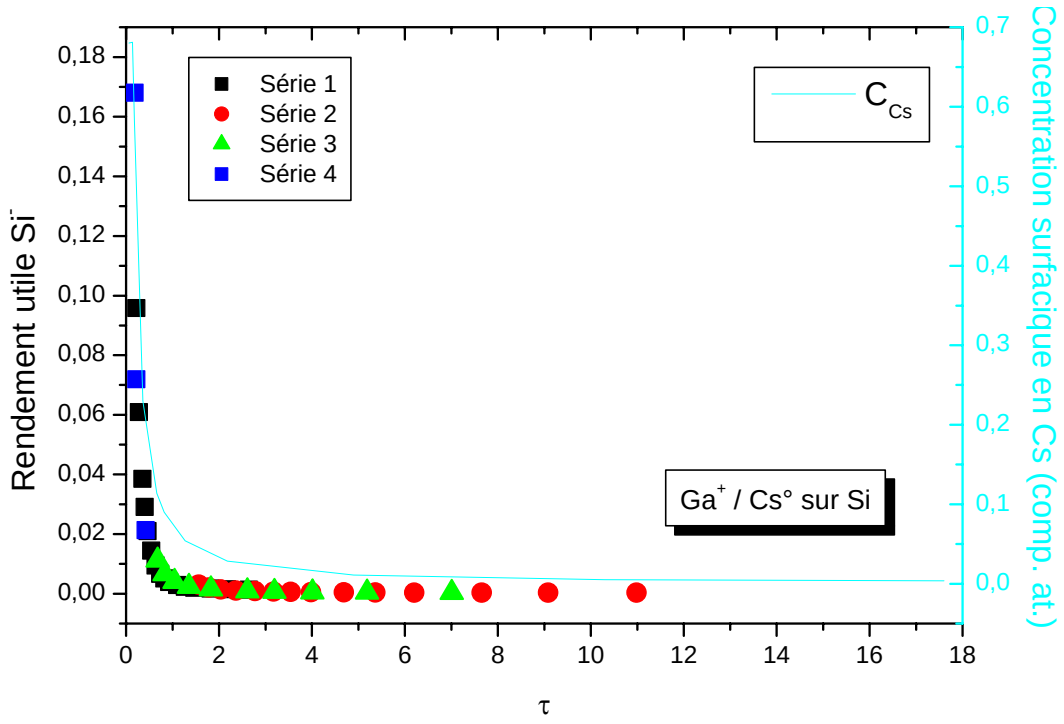


Fig. 6.2 : Variation du rendement utile Si^- et de la concentration surfacique en césium en fonction du paramètre τ pour le bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° sur du silicium.

Pour les deux types de bombardements, une bonne corrélation est observée entre les variations des rendements utiles et les variations des concentrations surfaciques en césium (Fig. 6.2 et Fig. 6.3). La croissance rapide des rendements utiles se fait en même temps que celle des concentrations surfaciques en césium démontrant ainsi, la relation entre concentration surfacique en césium et rendement utile.

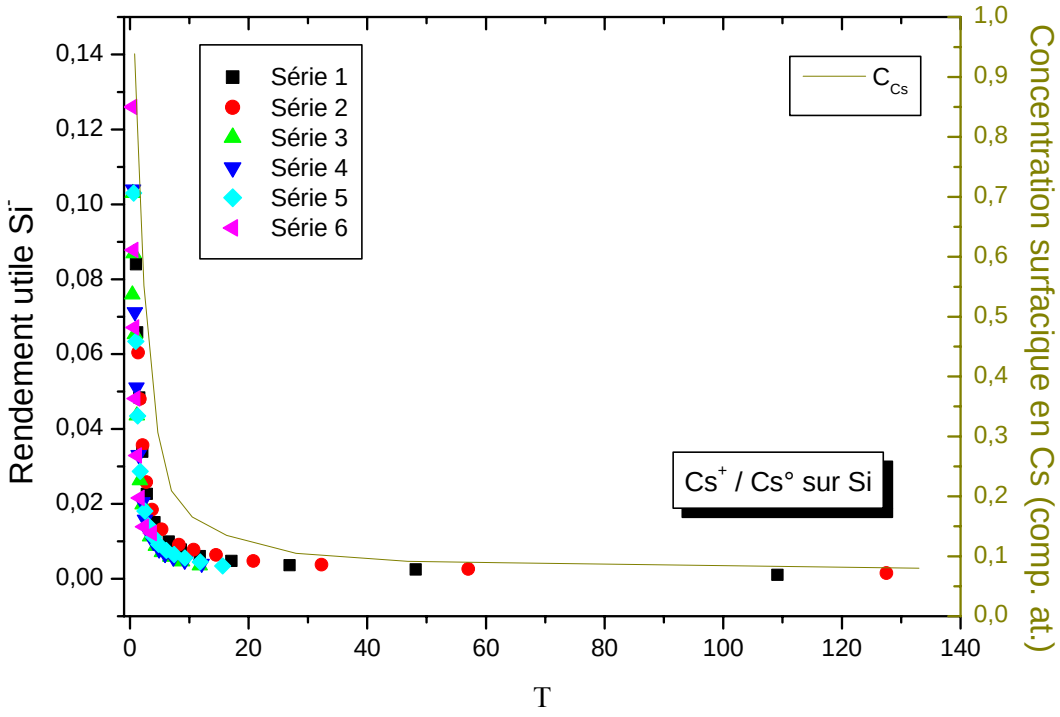


Fig. 6.3: Variation du rendement utile Si^- et de la concentration surfacique en césium en fonction du paramètre T pour le bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° sur du silicium.

6.2.3. Résultats pour les autres éléments

Pour les éléments arsenic, gallium, indium, aluminium et nickel provenant des substrats GaAs, InP, aluminium et nickel, le comportement est le même. De ce fait, les corrélations entre rendements utiles et concentrations surfaciques sont présentées avec moins de détails (Fig. 6.4). Dans tous les cas une bonne corrélation entre la variation des rendements utiles et la variation des concentrations surfaciques en césium peut être observée. Donc la croissance des rendements utiles de ces éléments est également provoquée par le dépôt de césium neutre.

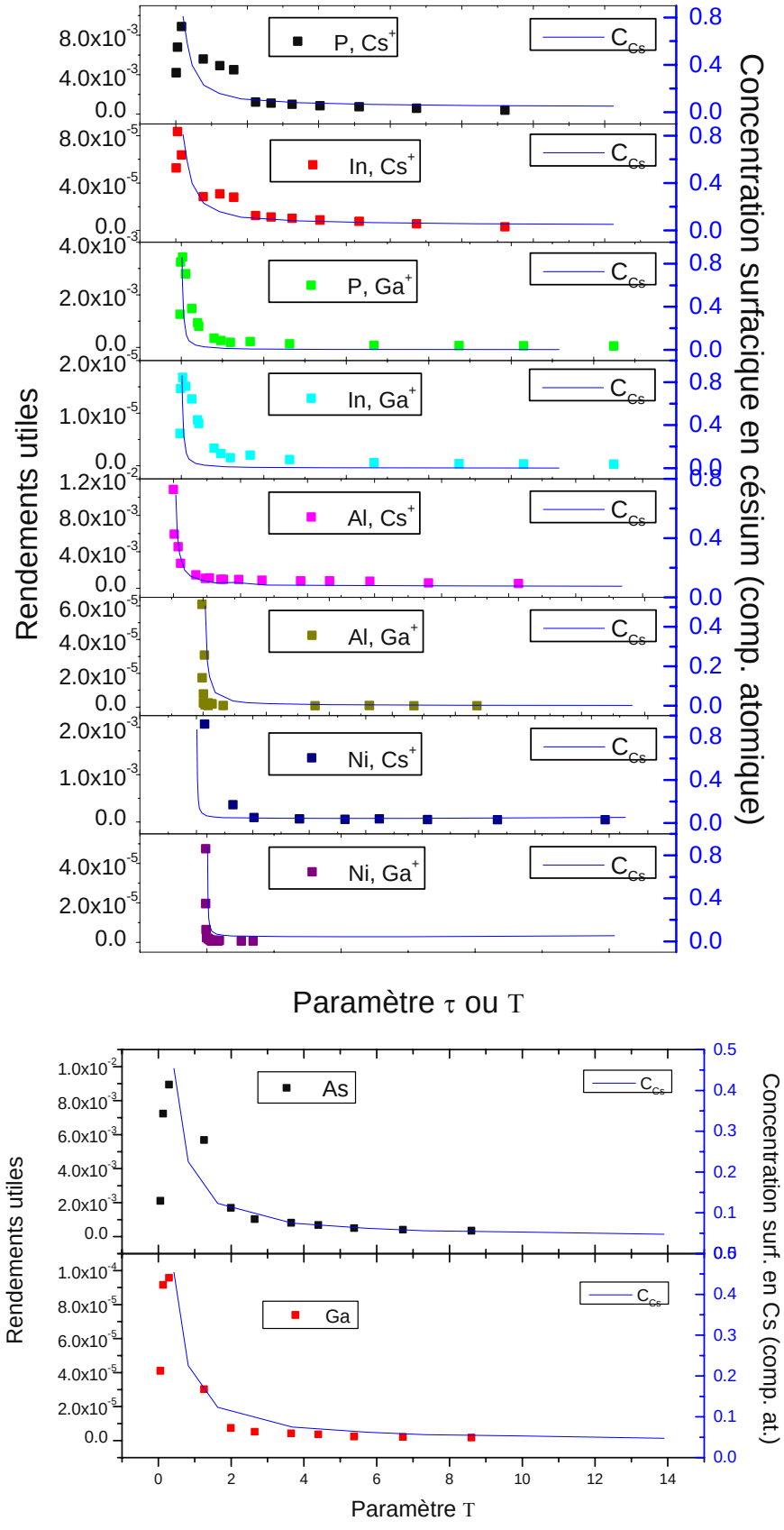


Fig. 6.4: Corrélation entre variation des rendements utiles In^-, P^-, Al^-, Ni^-, Ga^- et As^- et de la concentration en Cs en fonction de τ et T pour les deux types de bombardements

6.3. Evolution du rendement utile avec la concentration surfacique en Cs

6.3.1. Introduction

Les données des graphiques précédentes (Fig. 6.2, Fig. 6.3 et Fig. 6.4) peuvent être utilisées pour représenter la variation des rendements utiles en fonction de la concentration surfacique en césium. Comme le rendement utile varie proportionnellement à la probabilité d'ionisation (équation 4.18) et la concentration surfacique en césium est proportionnelle au taux de couverture en césium, la variation du rendement utile en fonction de la concentration surfacique peut être comparée à celle de la probabilité d'ionisation en fonction du taux de couverture en césium (Fig : 2.5 et équation 2.5).

6.3.2. Résultats pour Si

Dans cette partie, les résultats sont décrits pour le bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° et pour le bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° sur du silicium. La représentation des deux types de bombardements en fonction de la concentration surfacique en césium montre qu'ils présentent le même comportement (Fig. 6.5 et Fig. 6.6).

Dans une première phase, le rendement de pulvérisation augmente rapidement avec la concentration surfacique en césium (Fig. 6.5 et Fig. 6.6). Cette première phase se retrouve également pour la variation de la probabilité d'ionisation en fonction du taux de couverture en césium (Fig. 2.5). Le travail de sortie des électrons est supérieur à l'affinité électronique de l'élément analysé et la probabilité d'ionisation de cet élément connaît une croissance exponentielle avec la concentration surfacique en césium. Cette phase correspond aux valeurs élevées des paramètres τ et T.

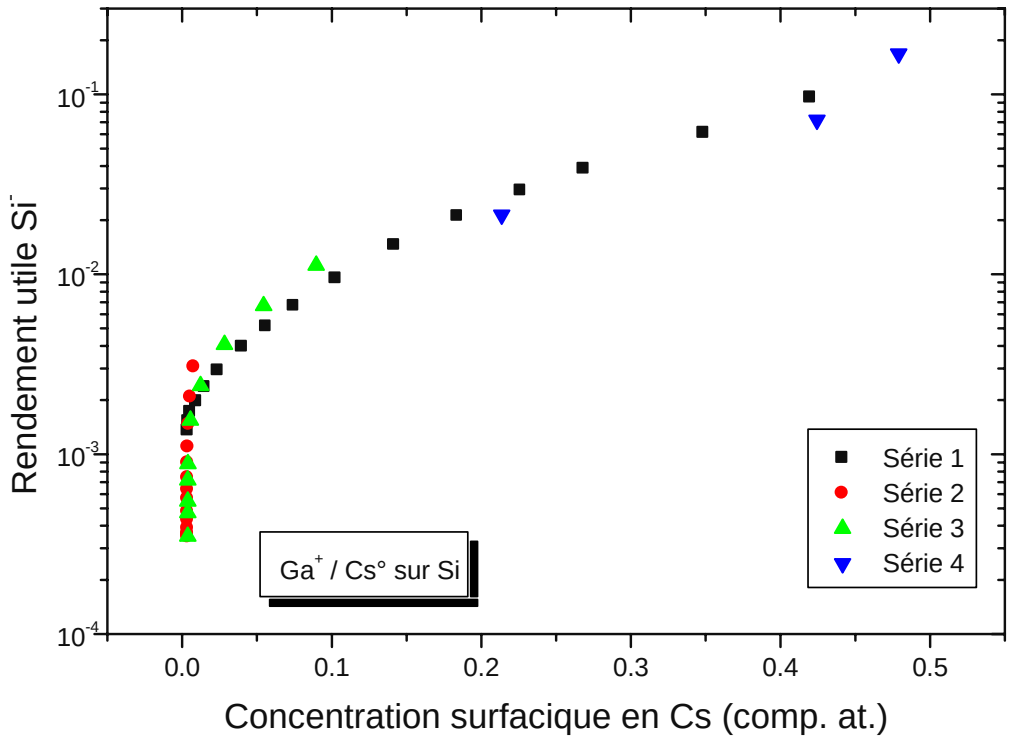


Fig. 6.5: Variation du rendement utile Si^- en fonction de la concentration surfacique en Cs pour le bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° sur du silicium.

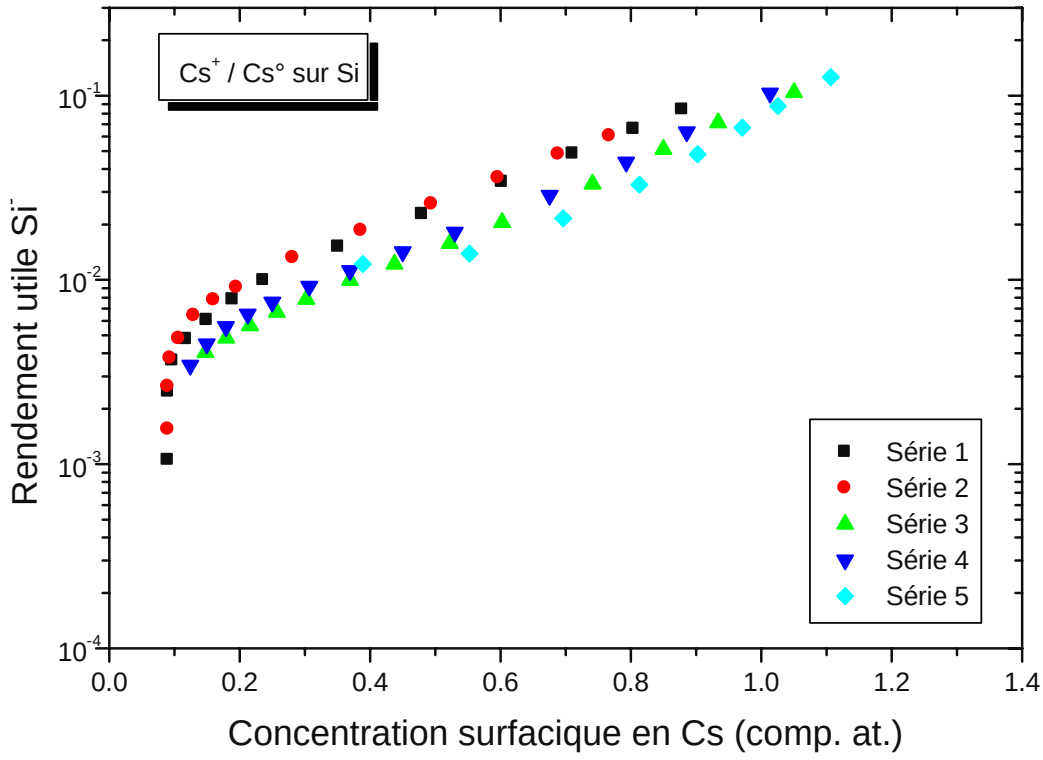


Fig. 6.6: Variation du rendement utile de Si^- en fonction de la concentration surfacique en césium pour le bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° sur du silicium.

Dans une deuxième phase, les courbes des graphiques croissent plus lentement et tendent vers le rendement utile maximal (Fig. 6.5 et Fig. 6.6). Ainsi leur comportement se différencie de celui de la courbe théorique (Fig. 2.5). Pour cette courbe, la phase de croissance est suivie d'une phase où la probabilité d'ionisation de l'élément analysé est stable. Le travail de sortie des électrons est plus faible que l'affinité électronique de l'élément à analyser et la probabilité d'ionisation est égale à 1. Or ceci constitue un comportement théorique. En réalité, la probabilité d'ionisation ne dépend pas seulement des valeurs du travail de sortie des électrons et de l'affinité électronique mais également du niveau atomique de l'élément pulvérisé. Ce dernier doit être assez élargi pour que la résonance puisse avoir lieu (voir chapitre 2). Il en résulte que le passage de la première phase à la deuxième se fait de manière plus progressive avec une baisse continue de la vitesse de croissance de la probabilité d'ionisation. Ceci explique en partie le comportement des courbes expérimentales et en particulier la croissance plus faible, mais pas la croissance continue.

Pour le bombardement Cs^+ / dépôt de Cs°, des concentrations surfaciques supérieures à 1 sont obtenues (Fig. 6.6). Ces valeurs ne sont pas réelles mais sont dues à l'extrapolation des résultats expérimentaux donnant le rendement utile en fonction du paramètre T en utilisant les résultats des simulations donnant la concentration surfacique en césium en fonction de ce même paramètre. Cette anomalie est due à deux phénomènes. D'une part, TRIDYN fournit seulement des résultats semi-quantitatifs. D'autre part, lors des simulations, l'adhérence du Cs déposé sur la surface de l'échantillon est bonne pour toute la gamme des concentrations alors qu'elle chute de manière importante pour les concentrations élevées en Cs lors des expériences. Ainsi les simulations conduisent à des concentrations plus élevées que celles obtenues expérimentalement.

6.3.3. Résultats pour GaAs

Comme déjà mentionné dans les chapitres précédents, seule le bombardement Cs^+ / dépôt de césium neutre sur du GaAs a conduit à des résultats exploitables. De nouveau, deux phases différentes peuvent être distinguées

(Fig. 6.7). Dans la première phase, les rendements utiles de P^- et de In^- augmentent rapidement. Le travail de sortie des électrons est diminué par le dépôt de césium ce qui augmente la probabilité d'ionisation des éléments analysés. Dans la deuxième phase, les rendements utiles sont constants. Comme leurs valeurs sont assez faibles, voir même très faibles, la probabilité d'ionisation ne peut pas être égale à 1. Ainsi, c'est le travail de sortie des électrons qui est constant et qui ne diminue plus avec le dépôt de césium neutre.

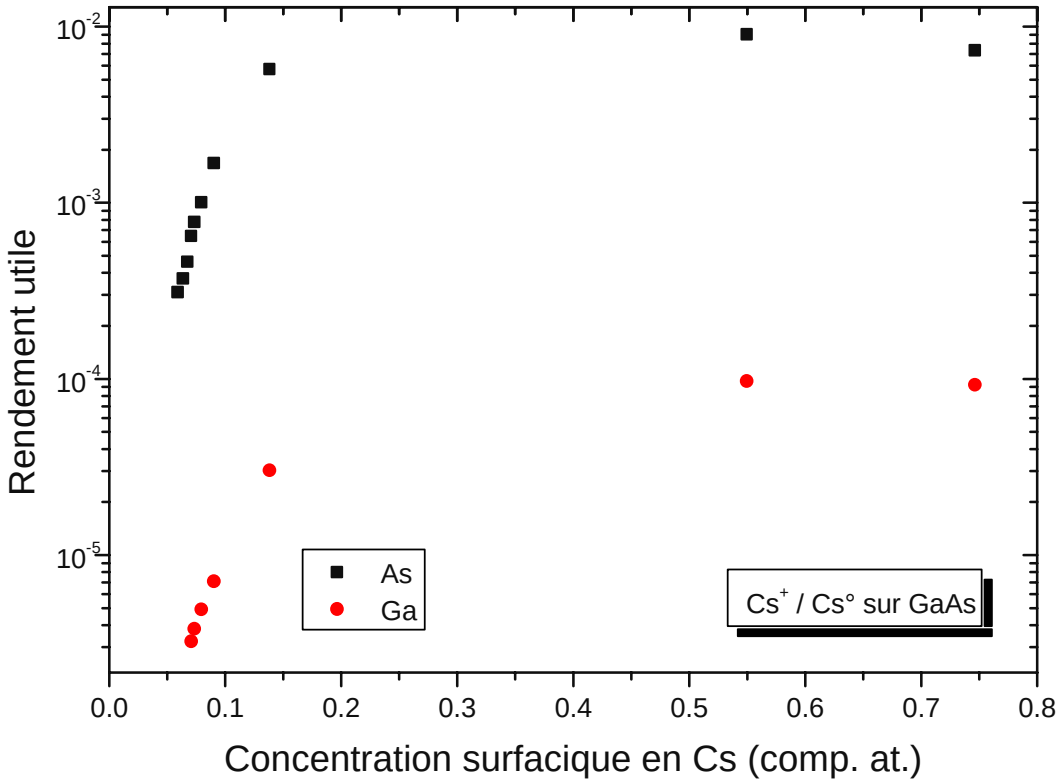


Fig. 6.7: Variation des rendements utiles As^- et Ga^- en fonction de la concentration surfacique en césium pour le bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° sur GaAs.

6.3.4. Résultats pour InP

De nouveau l'allure globale des différentes courbes est la même que pour les substrats précédents (Fig. 6.8 et Fig. 6.9). Dans chaque cas l'évolution du rendement utile peut être divisée en deux parties.

La première partie de croissance rapide est identique à celle des autres substrats. Par contre pour le bombardement sur InP la deuxième partie

semble dépendre du type de bombardement primaire. Pour le bombardement Ga^+ / dépôt de césium neutre les rendements utiles n'augmentent pas du tout dans la deuxième phase (Fig. 6.8). Ce comportement est identique à celui du bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° sur GaAs. Pour le bombardement Cs^+ /dépôt de Cs° sur InP, les rendements utiles augmentent encore légèrement lors de la deuxième phase. Ce comportement peut être dû à une incertitude assez élevée sur la mesure de la profondeur du cratère.

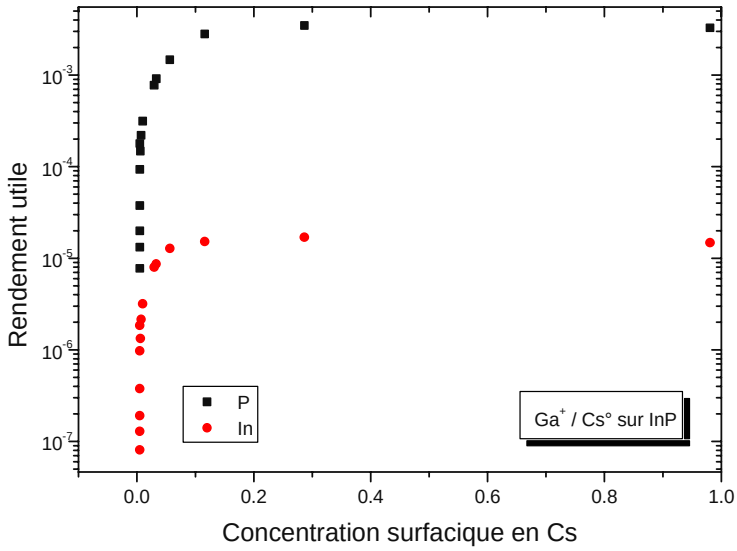


Fig. 6.8: Variation des rendements utiles P^- et In^- en fonction de la concentration surfacique en césium pour le bombardement Ga^+ / dépôt de césium neutre sur InP.

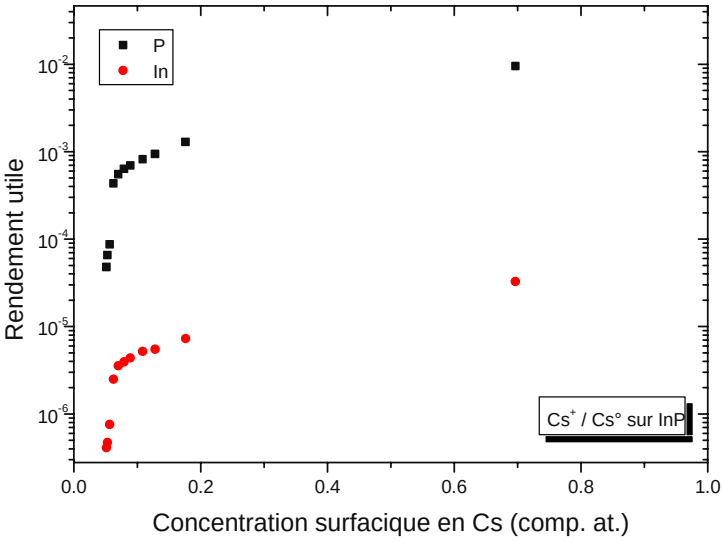


Fig. 6.9: Variation des rendements utiles P^- et In^- en fonction de la concentration surfacique en césium pour le bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° sur de l'InP.

En effet, pour les concentrations surfaciques en césium élevées, respectivement pour les valeurs faibles de τ et de T, le rendement de pulvérisation est très faible et le bombardement primaire ne produit que des cratères peu profonds. Ceci peut conduire à une sous-estimation du volume du cratère et de la matière pulvérisée. Les rendements utiles sont alors surestimés.

6.3.5. Résultats pour Al

Les résultats pour le bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° et pour le bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° sur l'aluminium ne semblent suivre le modèle théorique que partiellement. Sur les deux figures, trois phases peuvent être distinguées (Fig. 6.10 et Fig. 6.11). Pour les deux types de bombardements, la première phase est caractérisée par une croissance rapide qui correspond au modèle théorique.

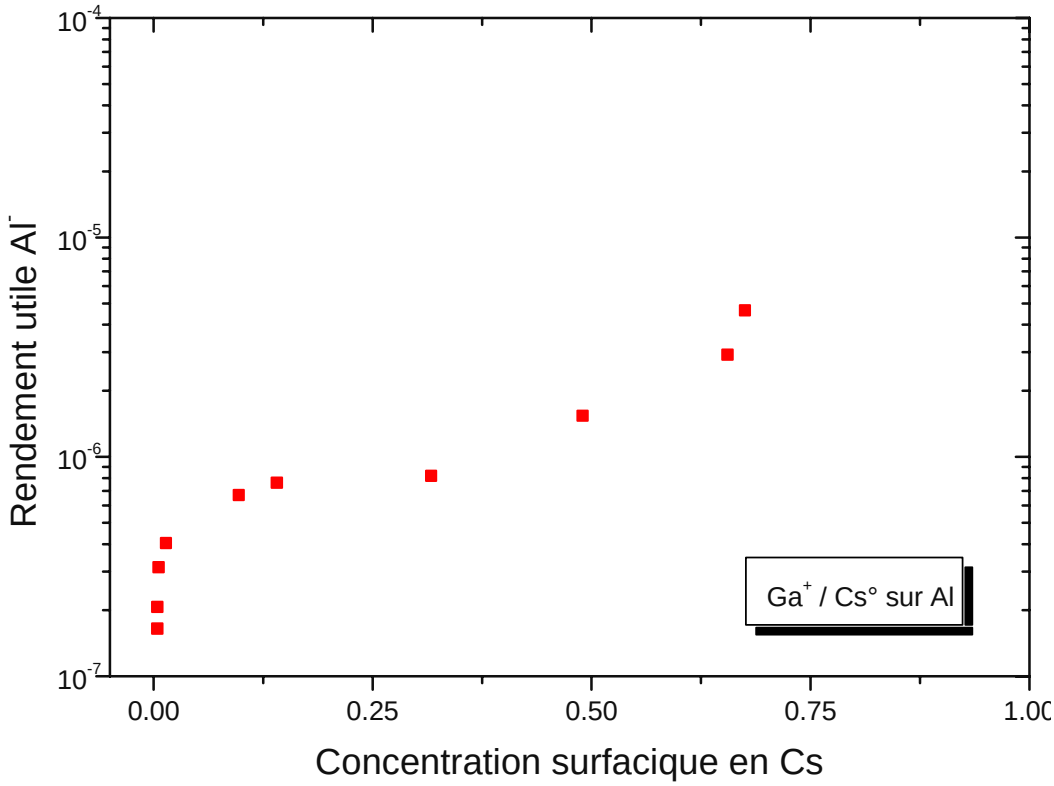


Fig. 6.10: Variation du rendement utile Al^- en fonction de la concentration surfacique en césium pour le bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° sur de l'aluminium.

Après la transition, les rendements utiles semblent se stabiliser. Ceci est toujours en accord avec le modèle théorique. Par contre le modèle ne prévoit

pas de troisième phase. Sur les graphes (Fig. 6.10 et Fig. 6.11), elle se caractérise par une nouvelle augmentation des rendements utiles pour les concentrations surfaciques en césium élevées. Cette augmentation est surtout importante pour le bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° (Fig. 6.10).

Cette nouvelle augmentation pourrait être expliquée par le développement de rugosité au fond des cratères lors du bombardement ionique. Comme le développement de rugosité est plus important pour les ions primaires Ga^+, l'erreur sur les différentes grandeurs mesurées est probablement plus élevée pour ce type de bombardement. En particulier, la mesure du volume du cratère peut être soumise à une incertitude assez élevée, d'autant plus que les cratères des faibles valeurs de τ présentent des profondeurs peu importantes. Ceci peut entraîner une surestimation conséquente du rendement utile.

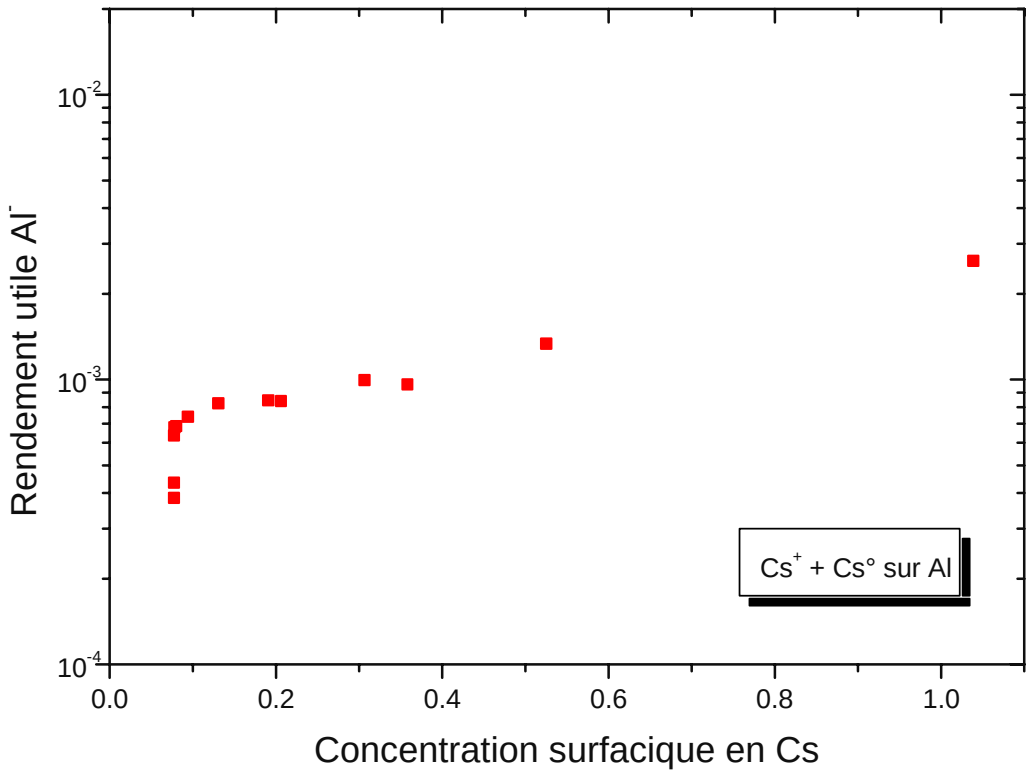


Fig. 6.11: Variation du rendement utile Al^- en fonction de la concentration surfacique en césium pour le bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° sur de l'aluminium.

6.3.6. Résultats pour Ni

Le nickel est la deuxième cible polycristalline. La problématique du développement de rugosité au fond des cratères est également présente pour ce substrat. Elle se traduit par des fluctuations du rendement utile en fonction de la concentration surfacique en césium pour le bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° (Fig. 6.12).

A part ces fluctuations, les problèmes liés au développement de rugosité sont faibles et le modèle théorique est bien vérifié (Fig. 6.12 et Fig. 6.13). Dans la première phase, la croissance des rendements utiles est importante. Dans la deuxième phase, la croissance devient nulle pour le bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° et reste assez faible pour le bombardement Ga^+ / dépôt de Cs°. Cette croissance peut être entièrement liée à la formation de rugosité.

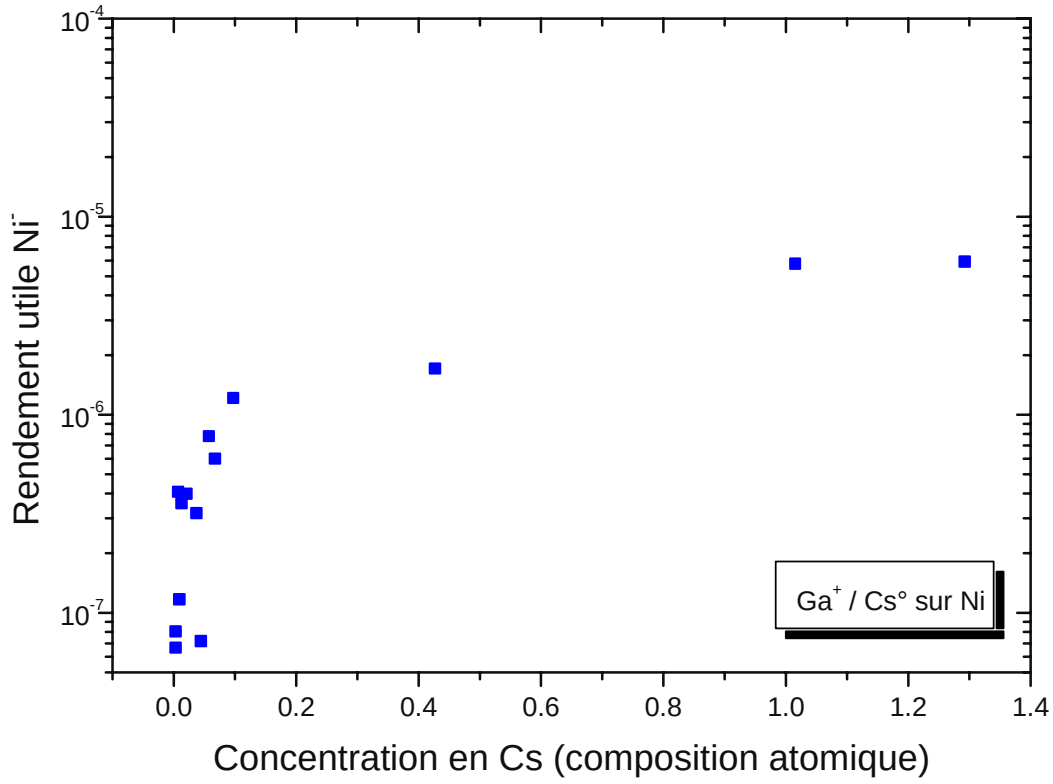


Fig. 6.12: Variation du rendement utile Ni^- en fonction de la concentration surfacique en césium pour le bombardement Ga^+ / dépôt de Cs°sur du nickel.

Pour le bombardement Ga^+ / dépôt de Cs°, la concentration surfacique en césium dépasse largement la valeur de 1 (concentration supérieure à 100%).

Cette incohérence est probablement due à un désaccord entre la concentration en césium simulée et la concentration réelle (voir paragraphe 6.3.2). Ce désaccord peut également provenir d'une erreur sur la vitesse de dépôt de césium neutre ou d'un désaccord entre rendement de pulvérisation réelle et celui pris pour calculer la composition du faisceau dans les simulations. Dans les deux cas, l'erreur provoque un décalage entre l'échelle des paramètres τ des expériences et celle des paramètres de la simulation et donne des concentrations calculées trop importantes.

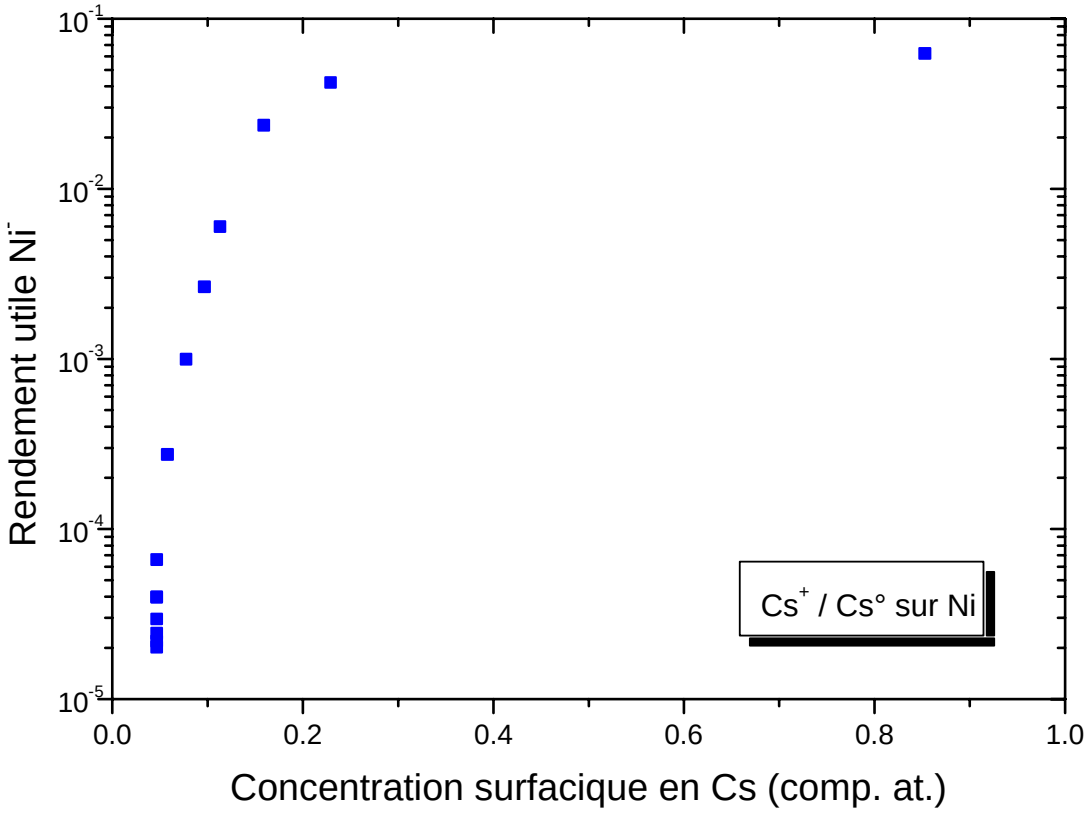


Fig. 6.13: Variation du rendement utile Ni^- en fonction de la concentration surfacique en césium pour le bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° sur du nickel.

6.4. Conclusions

Dans ce chapitre, les résultats des simulations ont été utilisés de deux manières différentes. D'une part, une corrélation entre la variation du rendement utile et celle de la concentration surfacique en césium a été constatée, et ceci pour tous les substrats et les deux conditions de

bombardement. Il n'y a pas de relation linéaire entre la concentration surfacique en césium et la variation du rendement utile mais le dépôt de césium neutre augmente le niveau de Fermi de la cible et intervient, de cette manière, sur la probabilité d'ionisation des ions secondaires.

D'autre part, la variation des rendements utiles a été exprimée en fonction de la concentration surfacique en césium. De ce fait, une comparaison avec la prédiction du modèle théorique sur la variation de la probabilité d'ionisation en fonction du taux de couverture en césium a été possible. En général un bon accord entre courbe expérimentale et courbe théorique est observé. Des écarts à ce modèle peuvent être reliés à la formation de rugosité au fond des cratères et à leur profondeur peu importante pour les valeurs faible des paramètres τ et T. Une incertitude assez importante sur la détermination de la profondeur du cratère s'en suit et se répercute sur le calcul des rendements utiles. Une autre incertitude provient de l'erreur faible sur la mesure de la vitesse de dépôt de césium. Elle engendre un décalage entre les courbes des rendements utiles de deux séries de mesures différentes et conduit à un décalage entre l'échelle des paramètres τ des simulations et celle des paramètres des simulations. Ce désaccord peut également être provoqué par une incertitude sur le calcul du rendement de pulvérisation. Cette erreur se répercute sur le calcul du paramètre τ des simulations.

Chapitre 7
Variation du travail de sortie électronique en fonction de C_{Cs}

7.1. Introduction

Dans le chapitre 4, les rendements utiles de différents éléments ont été déterminés pour deux types de bombardements primaires. Dans le chapitre 6, ils ont été exprimés en fonction de la concentration surfacique en césium été calculée à l'aide du code de simulation TRIDYN (chapitre 5). De cette manière, les résultats expérimentaux pouvaient être comparés au modèle théorique décrit dans le chapitre 2.

Dans ce chapitre, les variations du travail de sortie électronique sont déterminées pour différentes valeurs des paramètres caractéristiques τ et T et sont déduites des décalages de tension entre les différentes courbes de distributions énergétiques des ions secondaires. Ces variations sont induites par le dépôt de Cs. Le bombardement primaire est réalisé par des ions Ga^+ et Cs^+. A l'aide des résultats des simulations, le travail de sortie électronique est exprimé en fonction de la concentration surfacique en césium. Ainsi, l'allure de ces courbes peut être comparée à celle des courbes d'adsorption de métaux alcalins sur différents types de surfaces. Dans une étape ultérieure, les courbes de la variation du travail de sortie électronique en fonction des paramètres caractéristiques τ et T sont utilisées pour tracer les rendements utiles en fonction de la variation relative du travail de sortie électronique. Ces courbes sont comparées au modèle théorique et aux courbes représentant les rendements utiles en fonction de la concentration surfacique en césium.

7.2. Principe des expériences

La distribution énergétique des ions secondaires est mesurée en réduisant la largeur de la fente en énergie à la sortie du secteur électrostatique à 2-3 eV. De cette manière, seulement les ions appartenant à une faible bande en énergie sont détectés. Le spectromètre est réglé sur une énergie nominale de 4500 eV. La variation de la tension du porte-échantillon est obtenue en ajoutant une tension *U* à la tension de –4500 V. Ainsi, seuls les ions de charge *q* et d'énergie *E* peuvent passer la fente :

$$\begin{aligned} & q(-4500+U)+E=4500\ eV \\ \Leftrightarrow\ & qU+E=0 \\ \Leftrightarrow\ & E=-qU \\ \Leftrightarrow\ & E=eU \end{aligned} \qquad (7.1)$$

En faisant varier la tension *U* de –100 V à 100 V, tout le spectre en énergie peut être enregistré. La tension U peut être contrôlée avec deux pas différents. Le spectre complet des distributions énergétiques est enregistré avec des pas de 1 V (Fig. 7.1). Comme la partie la plus intéressante du spectre se trouve dans la zone des faibles énergies, l'enregistrement et l'exploitation des spectres dans les paragraphes suivants se font à partir des courbes enregistrées avec un pas de 0,1 V afin d'obtenir une meilleure précision sur la variation du travail de sortie.

Suite au dépôt de césium neutre, le niveau de Fermi est augmenté d'une énergie ΔE' pour une concentration en césium donnée. Ceci provoque une variation du travail de sortie électronique et modifie le potentiel de contact entre l'échantillon et le secteur électrostatique. Par conséquent, il faut appliquer une tension U plus élevée pour que les ions d'énergie E puisse être détectés :

$$E+\Delta E'=eU \qquad (7.2)$$

Ce phénomène est à l'origine des décalages entre les spectres en énergie enregistrés pour différentes valeurs des paramètres τ et T, et permet, ainsi, de déterminer la variation du travail de sortie électronique expérimentalement.

Lors des expériences, les ions analysés proviennent d'une zone de diamètre de 23 µm centrée sur la zone balayée. La résolution en masse du spectromètre de masse à été fixée à $\frac{M}{\Delta M} = 300$.

Les autres conditions expérimentales sont les mêmes que pour la détermination des rendements utiles en fonction des paramètres caractéristiques τ et T (paragraphe 4.3).

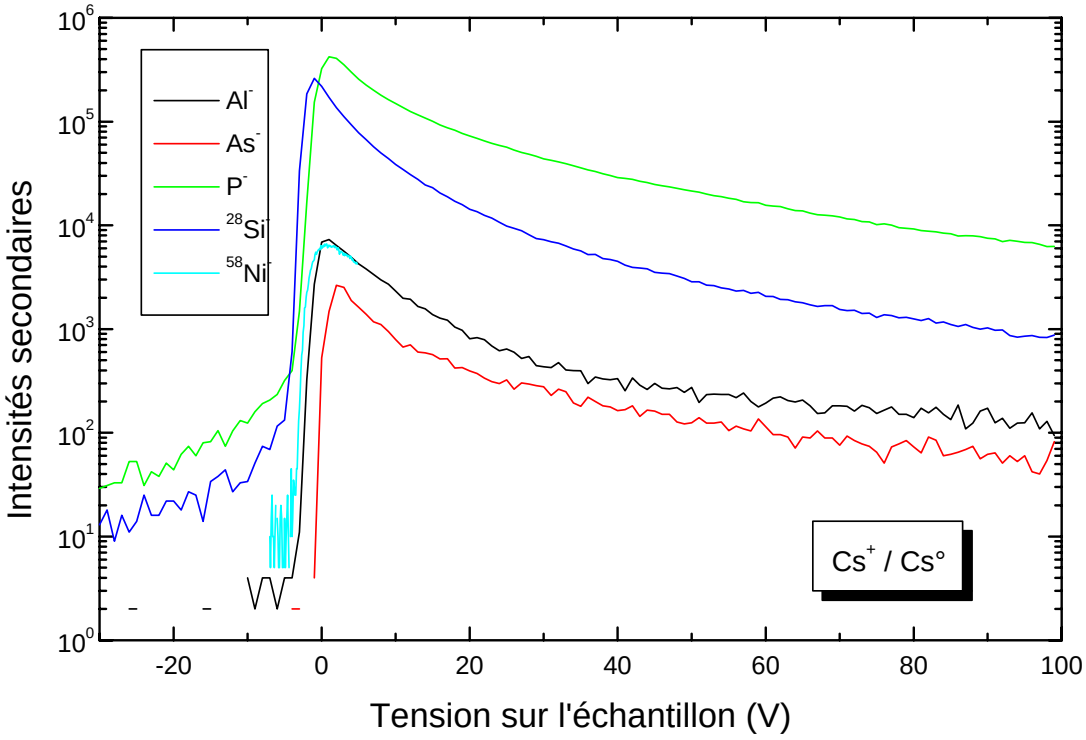


Fig. 7.1 : Distributions énergétiques de Al^-, As^-, P^-, $^{28}Si^-$ et $^{58}Ni^-$ pour différentes valeurs de T.

7.3. Décalages des distributions énergétiques avec τ et T

7.3.1. Bombardement Ga^+ / dépôt de Cs°

Les distributions énergétiques ont été mesurées sur les matrices Al, InP, Ni et Si (Fig. 7.2). Dans le cas de la matrice InP, c'est la distribution énergétique du phosphore qui a été mesurée et non celle de l'indium car les expériences sont

réalisées avec une fente en énergie réduite à quelques eV, ce qui conduit à une perte importante en ions secondaires. Comme le phosphore présente un rendement utile nettement supérieur à l'indium, les mesures avec le phosphore conduisent à une meilleure sensibilité.

La variation de l'intensité secondaire des différents ions (Fig. 7.2) est provoquée, d'une part, par la variation de la densité d'irradiation dans la zone d'analyse afin d'obtenir les différentes valeurs de τ, et, d'autre part, par les variations du rendement utile provenant des différentes valeurs de τ.

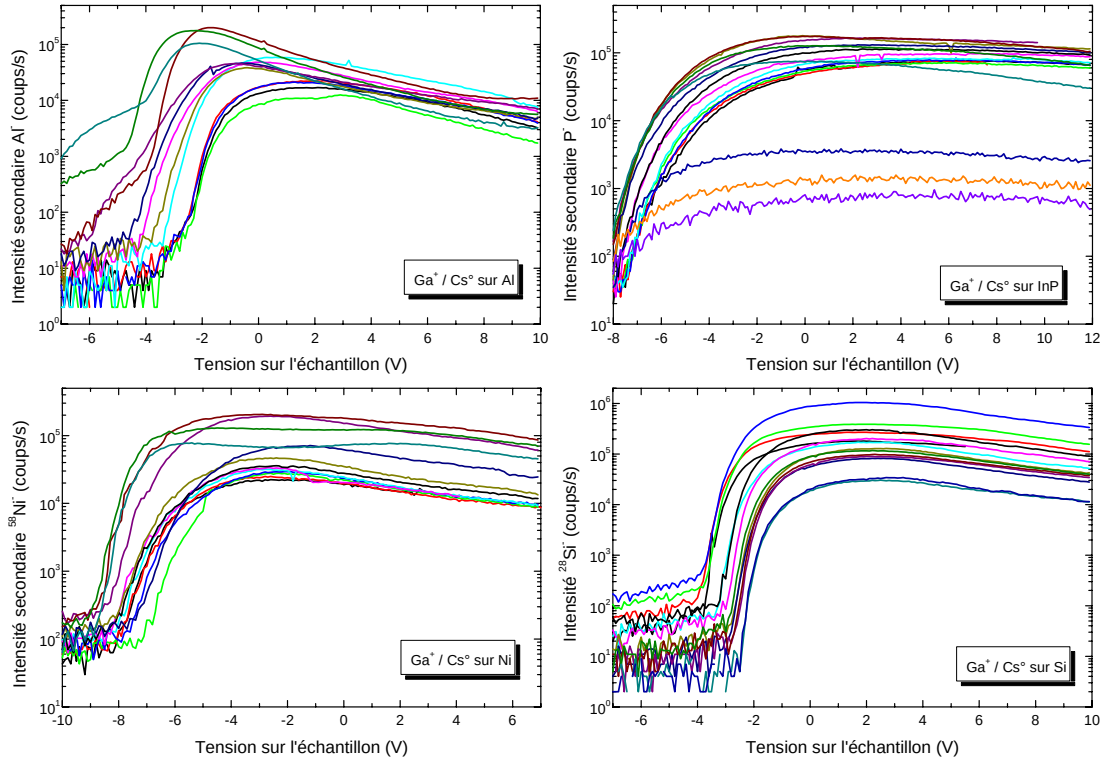


Fig. 7.2 : Evolution des distributions énergétiques des ions secondaires pour le bombardement Ga^+ / Cs° sur les matrices Al, InP, Ni et Si.

Dans le cas de la matrice InP, la baisse importante de l'intensité secondaire de trois spectres par rapport aux autres spectres de cette matrice est due à une réduction du courant primaire afin de pouvoir atteindre les faibles valeurs de τ. Les courbes situées les plus à droite (Fig. 7.2) présentent les intensités secondaires les plus faibles car elles correspondent aux mesures à concentration surfacique en césium faible et donc à travail de sortie électronique élevé. Les courbes décalées vers la gauche ont un travail de sortie

électronique faible. Elles ont été réalisées avec des concentrations surfaciques en césium élevées.

La largeur des distributions énergétiques dépend de l'ion secondaire analysé (Fig. 7.2). L'aluminium présente la distribution énergétique la plus étroite suivi du silicium et du nickel. Celle du phosphore est nettement plus large.

Les courbes de Fig. 7.2 ne peuvent pas être utilisées pour déterminer la variation du travail de sortie électronique. Elles doivent être normalisées et représentées sur une échelle linéaire (Fig. 7.3). Pour les différentes courbes d'un élément, on trace la tangente de la partie à basse énergie (correspondant à une croissance rapide) et l'intersection de cette tangente avec l'axe des abscisses est déterminée. Les décalages en abscisse représentent les variations relatives du travail de sortie électronique [7.1-7.4]. Ces variations relatives du travail de sortie électronique en fonction du paramètre τ sont représentées dans le paragraphe 7.4.1.

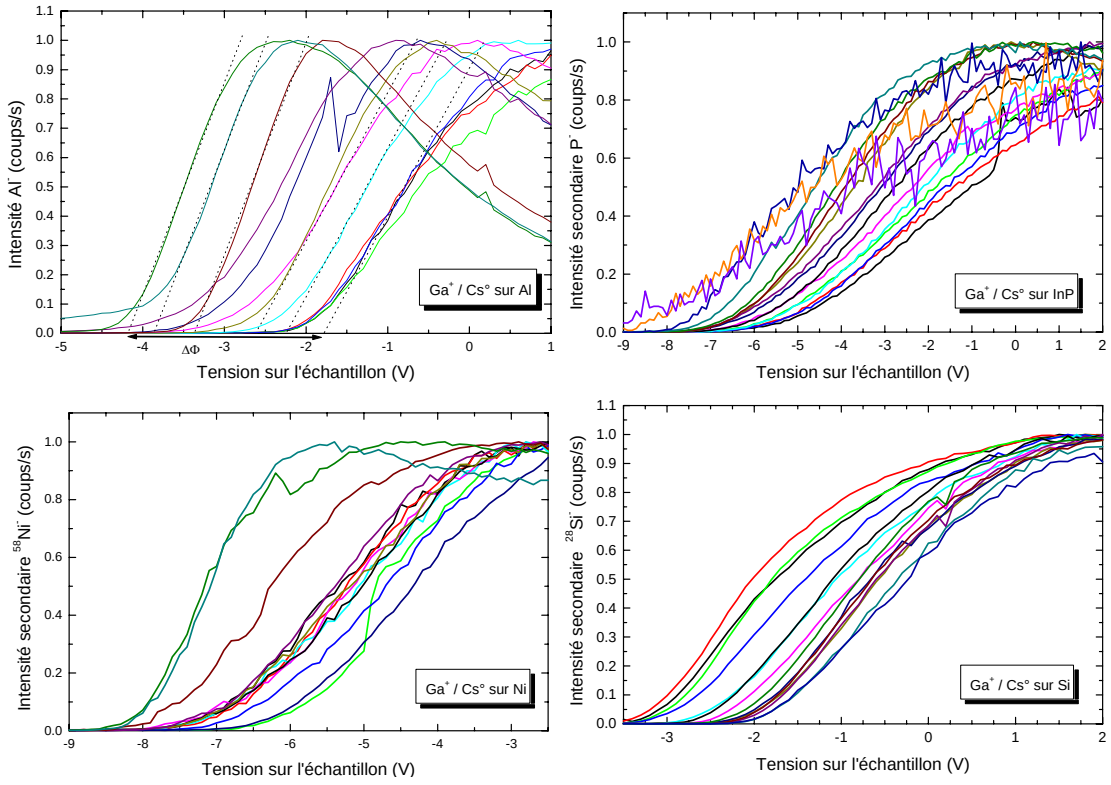


Fig. 7.3: Détails de l'évolution des distributions énergétiques des ions secondaires pour le bombardement Ga^+ / Cs° sur les matrices Al, InP, Ni et Si.

7.3.2. Bombardement Cs^+ / dépôt de Cs°

Pour le bombardement Cs^+ / Cs°, les distributions énergétiques ont été enregistrées pour les matrices Al, GaAs, InP, Ni et Si (Fig. 7.4). Pour les matrices GaAs et InP, les mesures ont été réalisées pour les ions secondaires As^- et P^- car ces éléments présentent l'affinité électronique la plus élevée pour le substrat correspondant. Par conséquent, ils ont les rendements utiles les plus élevés et permettent d'obtenir des mesures avec une meilleure sensibilité.

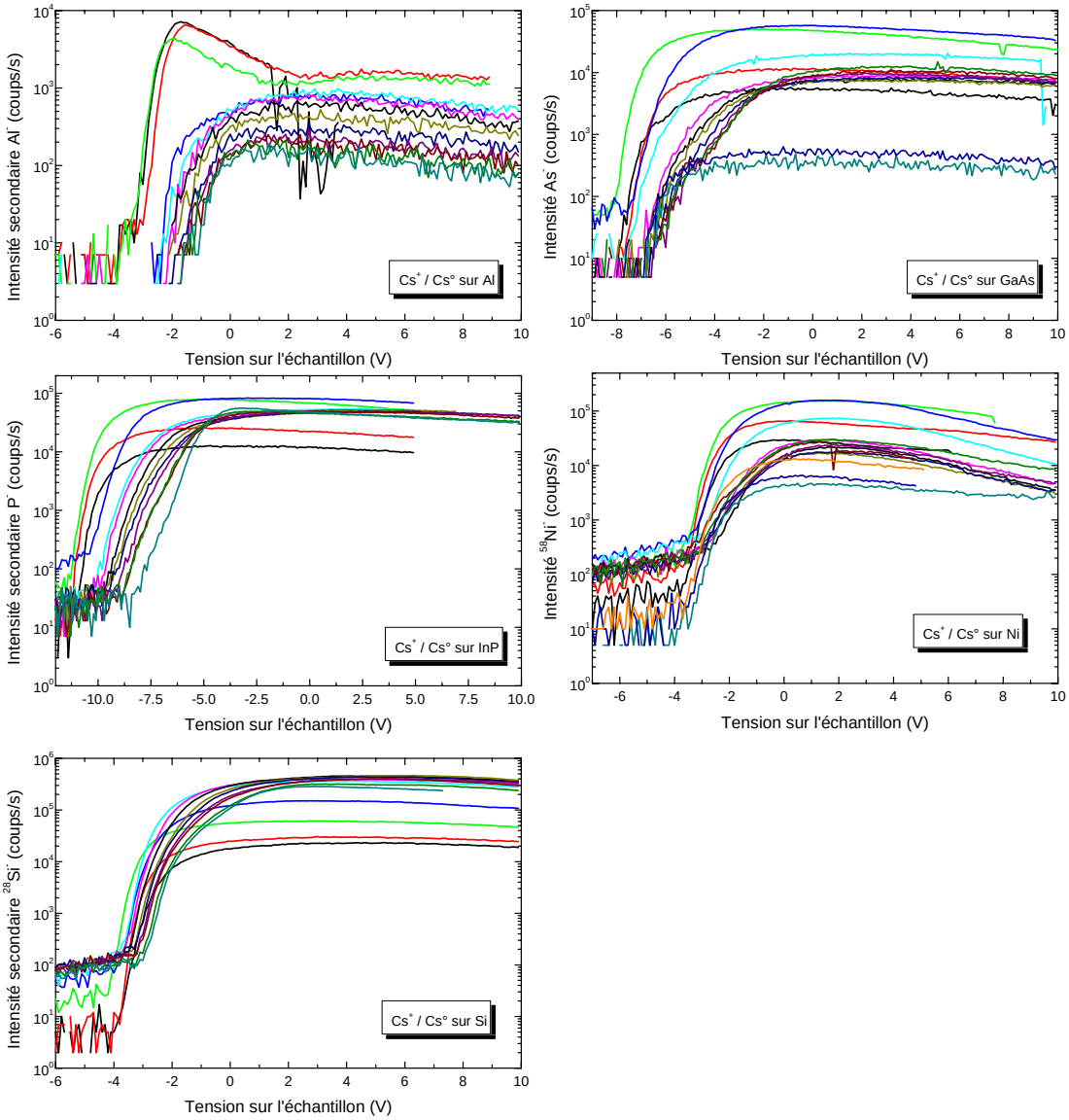


Fig. 7.4 : Evolution des distributions énergétiques des ions secondaires pour le bombardement Cs^+ / Cs° sur les matrices Al, InP, GaAs, Ni et Si.

Les variations de l'intensité des ions secondaires sont liées aux mêmes paramètres que pour le bombardement Ga^+ / Cs° (Fig. 7.4). Les courbes

obtenues avec les concentrations surfaciques les plus élevées présentent les intensités secondaires les plus élevées. De plus, le décalage de ces courbes vers la gauche, et donc la variation du travail de sortie électronique, est le plus important (Fig. 7.4).

Pour l'aluminium, les trois courbes qui sont décalées le plus vers la gauche montrent un comportement différent des autres courbes de l'aluminium (Fig. 7.4). Ces trois spectres se trouvent probablement dans la zone de croissance de plateau ou bien très proche de cette zone. La même remarque est valable pour les deux courbes de la matrice GaAs dont les intensités sont les plus faibles.

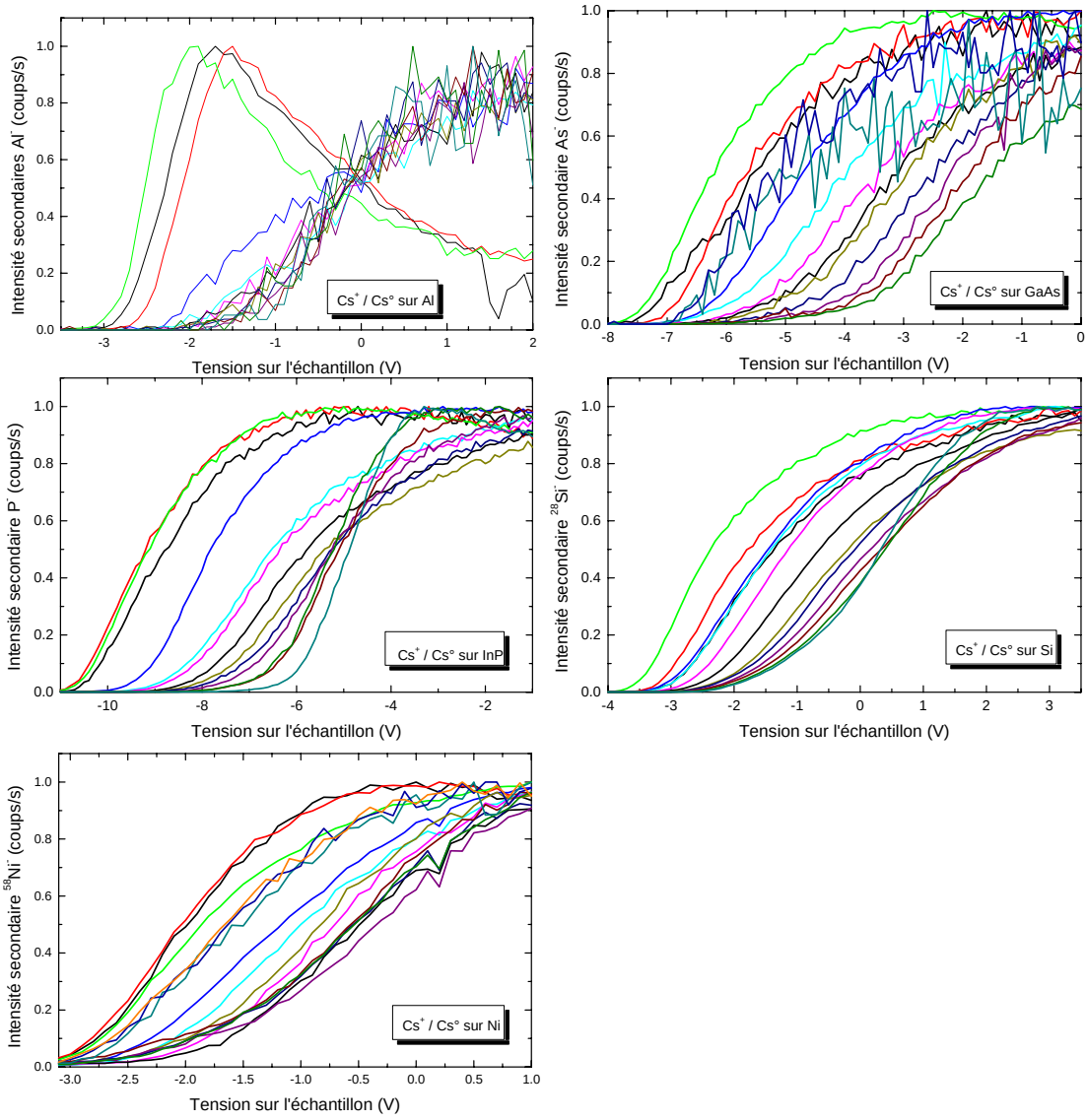


Fig. 7.5 : Détails de l'évolution des distributions énergétiques des ions secondaires pour le bombardement Cs^+ / Cs° sur les matrices Al, InP, GaAs, Ni et Si.

Comme pour le bombardement Ga^+ / Cs°, la largeur de la distribution énergétique dépend de l'élément analysé (Fig. 7.6). Le nickel présente la distribution la plus large. Les distributions de l'aluminium et du phosphore présentent des largeurs identiques. Les distributions de l'arsenic et du silicium sont les plus étroites.

Les variations relatives du travail de sortie électronique en fonction du paramètre T sont présentées dans le paragraphe 7.4.2.

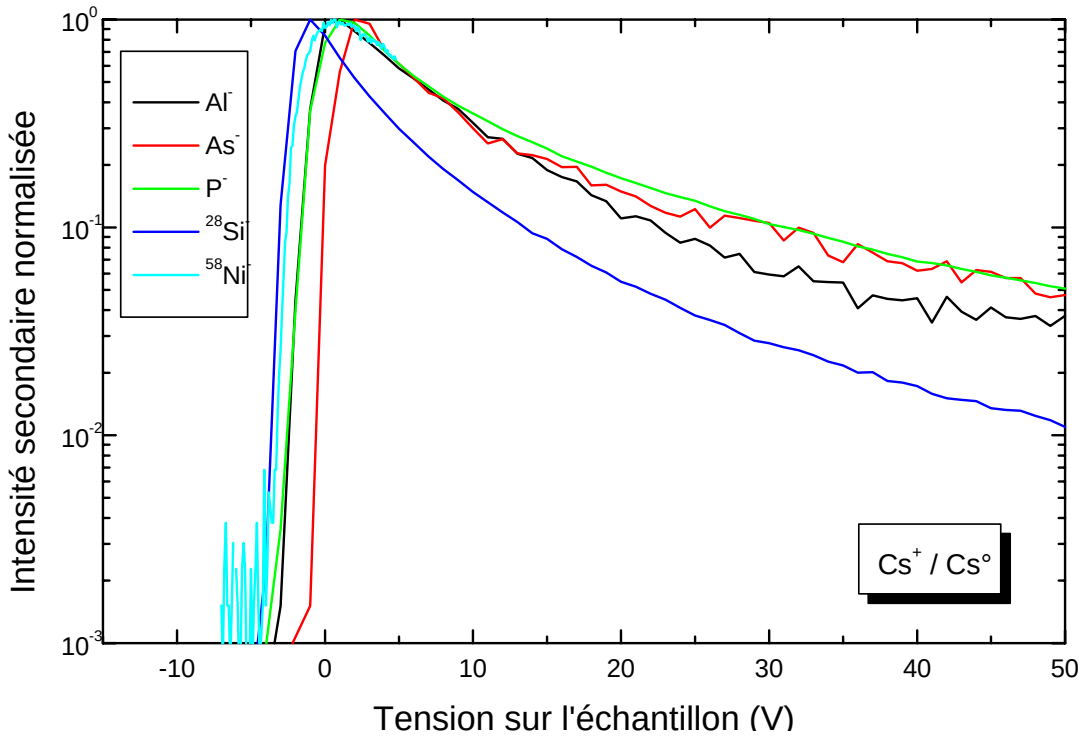


Fig. 7.6: Distributions énergétiques normalisées par rapport à l'intensité secondaire pour Al^-, As^-, P^-, $^{28}Si^-$, $^{58}Ni^-$ pour le bombardement Cs^+ / Cs°.

Les fluctuations assez importantes sur certaines courbes de la figure 7.5 sont dues à des intensités secondaires assez faibles (Fig. 7.4) ce qui résulte dans une diminution du rapport signal / bruit et une diminution de la précision des mesures.

7.4. Variation du travail de sortie électronique avec les paramètres τ et T

7.4.1. Bombardement Ga^+ / dépôt de Cs°

Les courbes traçant la variation relative du travail de sortie électronique en fonction du paramètre τ ont été obtenues à partir des données du paragraphe 7.3.1 (Fig. 7.7). Toutes les courbes montrent un comportement analogue. Pour les valeurs élevées du paramètre τ (faibles concentrations surfaciques en césium), la réduction du travail de sortie électronique est faible. Cette dernière devient plus importante pour les valeurs plus faibles de τ (concentrations élevées en Cs). A proximité des très faibles valeurs de τ, la décroissance des courbes devient très importante.

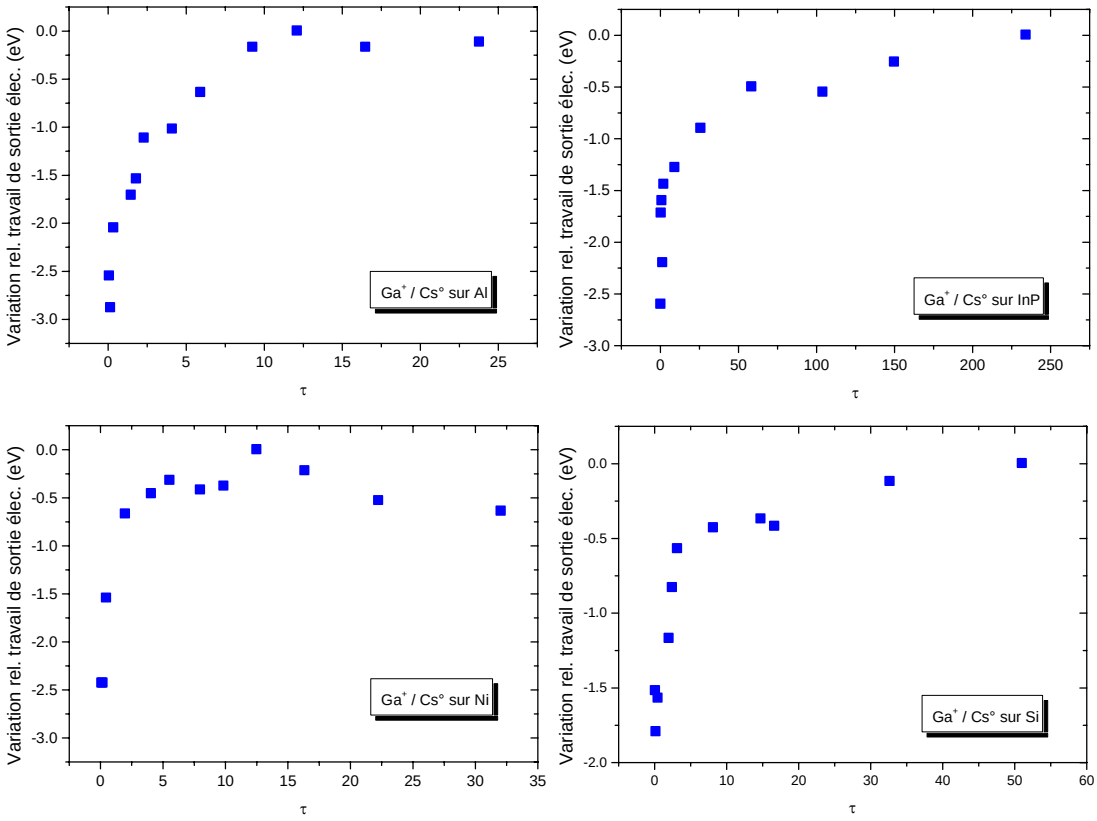


Fig. 7.7: Evolution de la variation relative du travail de sortie électronique en fonction du paramètre τ pour le bombardement Ga^+ / Cs°.

La diminution maximale du travail de sortie électronique dépend de la matrice considérée (Fig. 7.7). Pour l'aluminium, la diminution relative maximale est de 2,8 eV, de 1,7 eV pour InP, de 2,4 eV pour Ni et de 1,8 eV pour Si. Dans un deuxième temps, les variations relatives du travail de sortie électronique vont être représentées en fonction de la concentration surfacique en Cs calculée à l'aide du code TRIDYN dans le chapitre 5 (voir paragraphe 7.5.1).

7.4.2. Bombardement Cs^+ / dépôt de Cs°

Pour le bombardement Cs^+ / Cs°, la variation relative du travail de sortie électronique en fonction du paramètre T a été obtenue de la même manière que pour le bombardement Ga^+ / Cs° (données du paragraphe 7.3.2) (Fig. 7.8). L'allure des courbes pour les deux types de bombardements est identique : pour les valeurs élevées du paramètre T (concentration surfacique en Cs faible) la baisse du travail de sortie électronique est faible. Elle devient plus importante pour des concentrations moyennes et très importante vers les concentrations surfaciques élevées en Cs.

La réduction maximale du travail de sortie électronique dépend de nouveau de la matrice analysée. Pour l'aluminium elle est de 1,9 eV, de 4,7 eV pour l'arsenic, de 4,3 eV pour le phosphore, de 2,4 eV pour le nickel et de 2,8 eV pour le silicium.

Dans une deuxième étape, les variations du travail de sortie électronique vont être représentées en fonction de la concentration surfacique en césium obtenue par les simulations TRIDYN du chapitre 5 (voir paragraphe 7.5.2).

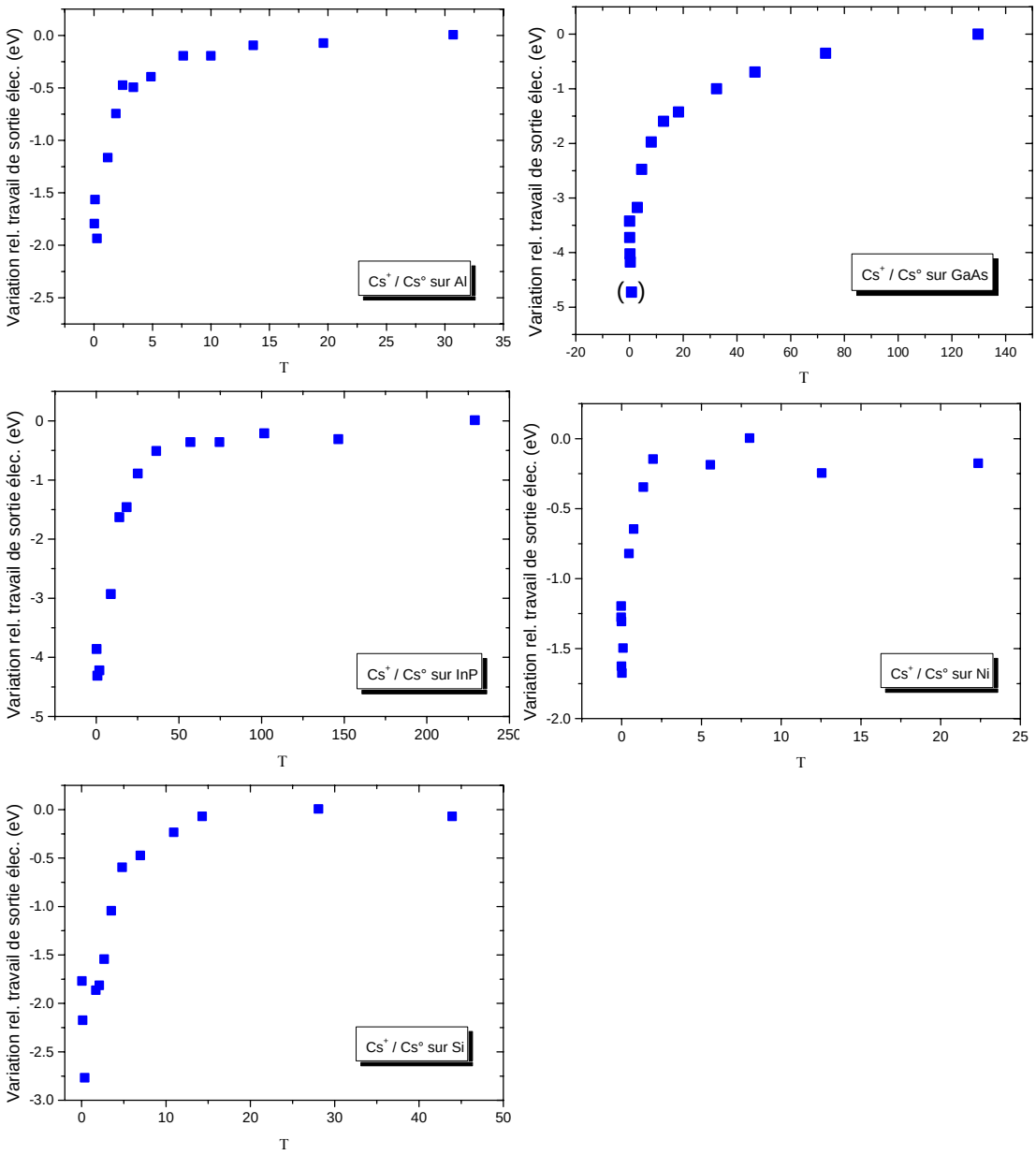


Fig. 7.8: Evolution de la variation relative du travail de sortie électronique en fonction du paramètre T pour le bombardement Cs^+ / Cs°.

7.4.3. Comparaison des résultats

Les courbes de la variation du travail de sortie électronique du bombardement Ga^+ / Cs° montrent un comportement analogue à celles du bombardement Cs^+ / Cs°. La décroissance du travail de sortie est faible aux valeurs importantes des paramètres τ et T. Par contre, elle s'accélère pour des valeurs plus faibles de τ et T et devient très importante aux faibles valeurs des paramètres caractéristiques.

	Ga^+ / Cs°	Cs^+ / Cs°
Al	-2,8 eV	-1,9 eV
GaAs	–	-4,1 eV
InP	-1,7 eV	-4,3 eV
Ni	-2,4 eV	-1,7 eV
Si	-1,8 eV	-2,8 eV

Tableau 7.1 : Diminution relative maximale du travail de sortie électronique pour les différentes matrices et pour les deux conditions de bombardement.

Les fluctuations des diminutions maximales du travail de sortie électronique sont dues à un problème d'ajustement de la concentration surfacique en césium (Tableau 7.1). D'une part, la concentration en césium croît très vite pour les faibles valeurs des paramètres caractéristiques τ et T et une faible variation de la concentration surfacique en Cs peut induire une modification importante du travail de sortie électronique. Ce point est vérifié dans le paragraphe 7.5.3. D'autre part, une série d'expériences a dû être réalisée dans un intervalle de temps assez court afin d'éviter toute dérive de l'électronique de la machine qui induirait un décalage sur les tensions des éléments d'optique du spectromètre. La dérive de l'électronique s'ajouterait à celle du travail de sortie électronique et fausserait les mesures. Ces temps d'acquisition assez brefs pourraient être trop courts pour assurer le régime d'équilibre dans la zone à concentration surfacique en Cs élevée. Dans cette zone, la vitesse d'érosion perd en importance par rapport à la vitesse de dépôt et la durée nécessaire à atteindre l'équilibre augmente de manière significative.

7.5. Variation du travail de sortie électronique avec la concentration surfacique en Cs

7.5.1. Bombardement Ga^+ / dépôt de Cs°

La variation du travail de sortie électronique en fonction de la concentration surfacique en césium (Fig. 7.9) permet de comparer les résultats des expériences réalisées sur la CMS à ceux du dépôt de césium sur des substrats issus de la littérature. Dans le deuxième cas, le dépôt se fait sans que la

surface ne soit perturbée par l'irradiation ionique. L'évolution de ce type de courbes à été discutée dans le chapitre 2 (voir paragraphes 2.3.1 et 2.3.2). La comparaison entre les deux types d'expériences doit révéler des différences.

Les données de la figure 7.9 ont été obtenues à partir des résultats de la figure 7.7 en tenant compte de la variation de la concentration surfacique en césium en fonction du paramètre τ (données du paragraphe 5.4). Le développement est le même qu'au chapitre 6 où le rendement utile est exprimé en fonction de la concentration surfacique en Cs.

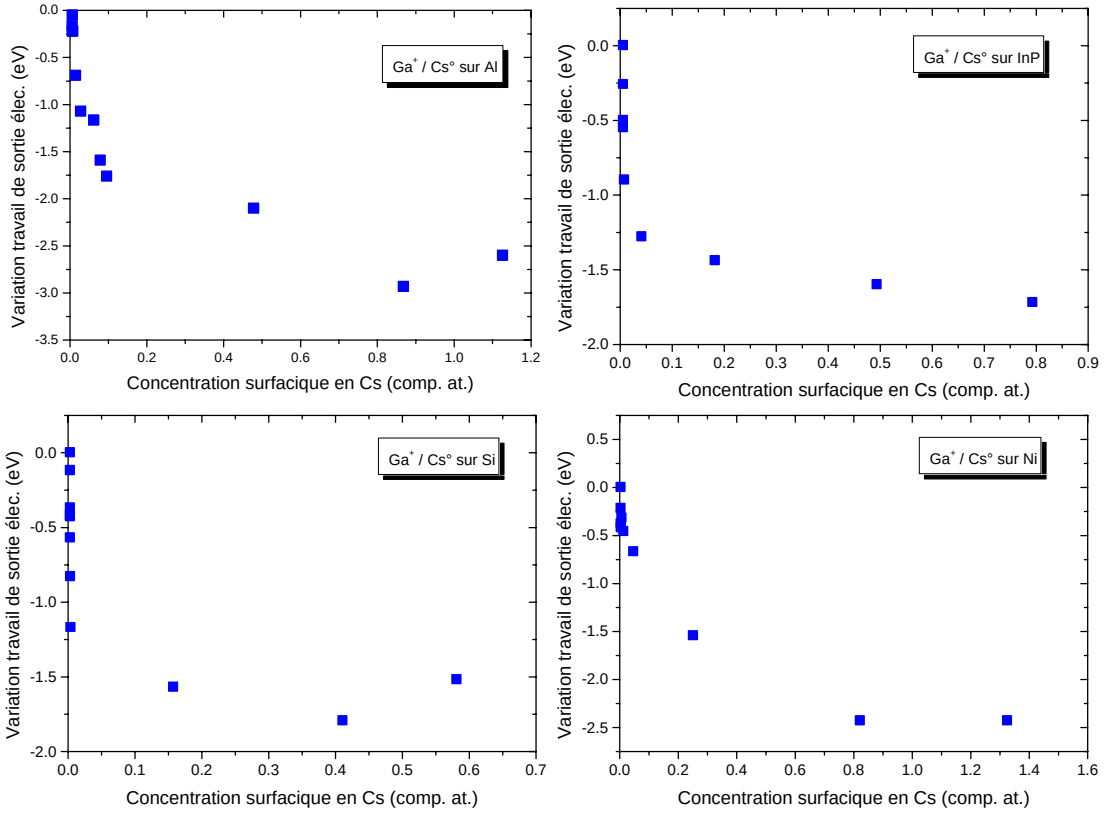


Fig. 7.9: Evolution de la variation du travail de sortie électronique en fonction de la concentration surfacique en césium pour le bombardement Ga^+ / Cs° sur les matrices Al, InP, Si et Ni.

Les courbes de la figure 7.9 ne montrent plus la variation relative du travail de sortie, mais les valeurs absolues. Les valeurs à concentration nulle ont été obtenues par une extrapolation linéaire des faibles concentrations [7.5]. Cette extrapolation n'a pas été effectuée pour les matrices InP et Si car, pour ces matrices, la décroissance du travail de sortie électronique est très rapide et l'extrapolation aurait conduit à des valeurs non réalistes.

Pour l'aluminium et le nickel (Fig. 7.9), la concentration surfacique apparente en Cs dépasse 100%. Ceci est dû à deux phénomènes qui ont déjà été rencontrés et expliqués au paragraphe 6.3.6 : d'une part l'écart entre la concentration réelle en Cs et celle prise dans les simulations, et d'autre part l'erreur sur la vitesse de dépôt lors des expériences. Ainsi, les concentrations données par les simulations sont plus importantes que les concentrations réelles. Pour des concentrations expérimentales proches de 1, les valeurs simulées peuvent dépasser cette concentration.

L'aluminium montre une réduction assez rapide du travail de sortie électronique pour les faibles concentrations en Cs. A partir d'une concentration de 0,1, le travail de sortie décroît plus lentement pour présenter une diminution maximale de –2,9 eV pour une concentration en Cs de 0,87. Puis, il remonte légèrement à une réduction de –2,6 eV. Cette remontée est typique pour les substrats métalliques. Ainsi, cette courbe a la même allure que celle provenant de l'adsorption de Cs sur Al(111) [7.6].

Pour la matrice InP, le travail de sortie électronique décroît rapidement de 0,9 eV pour les concentrations proches de 0. Ensuite, la décroissance est plus modérée pour atteindre une réduction maximale du travail de sortie de –1,7 eV à une concentration de 0,8. Ce comportement est caractéristique des semi-conducteurs [7.7, 7.8]. Des données sur l'adsorption de Cs° sur InP n'ont pas été trouvées dans la littérature.

Aux concentrations faibles en Cs, le silicium présente un comportement identique à la matrice InP. Pour des concentrations proches de 0 le travail de sortie chute de –1,2 eV. Après une deuxième phase de descente plus lente, le travail de sortie atteint sa variation maximale de –1,8 eV à une concentration de 0,41. Il remonte ensuite pour atteindre une réduction de –1,5 eV à une concentration de 0,58. Ce comportement, qui est typique pour les métaux, est également caractéristique pour le silicium [7.9, 7.10].

Entre les concentrations 0 et 0,014, le travail de sortie électronique du nickel baisse assez rapidement de –0,5 eV. La diminution maximale de –2,4 eV est atteinte pour une concentration de 0,82. Ensuite, le travail de sortie électronique est constant autour de cette valeur. La baisse initiale du travail de

sortie est typique de celle des métaux, par contre le travail de sortie aurait dû augmenter légèrement aux concentrations élevées [7.11]. La concentration atteinte lors des expériences n'est pas assez élevée pour provoquer cette augmentation ou le dépôt de Cs° mène à un comportement différent du bombardement Ga^+ / Cs°.

7.5.2. Bombardement Cs^+ / dépôt de Cs°

Comme pour le bombardement Ga^+ / Cs°, la comparaison entre les variations du travail de sortie électronique dues au bombardement Cs^+ / Cs° et celles dues au simple dépôt de Cs sur des substrats doit révéler des différences entre les deux types d'expériences. Les courbes du travail de sortie électronique en fonction de la concentration surfacique en Cs (Fig. 7.10) ont été obtenues de la même manière que pour le bombardement Ga^+ / Cs° (voir paragraphe 7.5.1). Il s'agit bien des valeurs absolues du travail de sortie électronique et non des variations relatives [7.5]. La seule exception concerne la matrice InP pour laquelle la baisse du travail de sortie est trop rapide pour pouvoir extrapoler les données à une concentration nulle.

La concentration surfacique en Cs dépasse apparemment la concentration de 100% pour certaines matrices (Al, Ni et Si) (Fig. 7.10). L'origine en est la même qu'au paragraphe 6.3.6.

Le travail de sortie électronique de l'aluminium décroît lentement de –2,2 eV (concentration en Cs de 1,39) (Fig. 7.10). Entre les concentrations 1,39 et 1,49, le travail de sortie change peu. Cette diminution est en accord avec le dépôt de Cs sur Al(111) [7.6]. Par contre, en théorie pour les métaux, le travail de sortie augmente légèrement après avoir atteint le minimum. Ceci n'est pas observable sur nos résultats. Cette particularité peut avoir deux origines. Soit la concentration réelle en Cs obtenue lors de l'expérience est trop faible, soit le bombardement Cs^+ / Cs° conduit à un comportement différent du dépôt de Cs° sur un substrat.

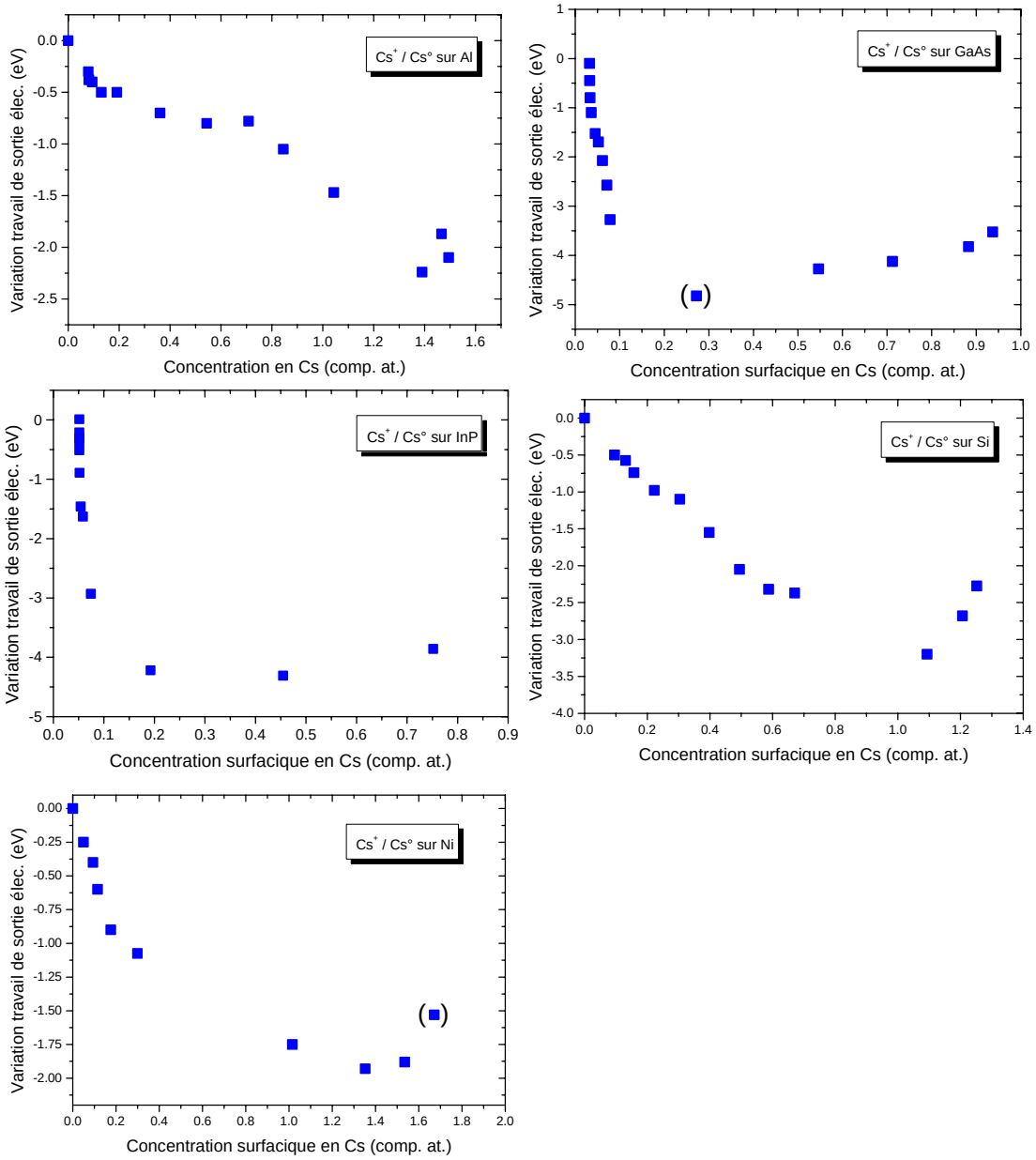


Fig. 7.10: Evolution de la variation du travail de sortie électronique en fonction de la concentration surfacique en césium pour le bombardement Cs^+ / Cs° sur les matrices Al, GaAs, InP, Si et Ni.

Sur la matrice GaAs, le travail de sortie électronique décroît rapidement de –3,3 eV (concentration de 0,08) (Fig. 7.10). Pour des concentrations plus élevées, la variation du travail de sortie est plus lente. Il atteint sa valeur minimum de –4.2 eV à une concentration de 0,56 et il remonte ensuite de 0,7 eV (concentration de 0,94). La réduction de –4,8 eV est probablement un point aberrant car nettement inférieur aux autres valeurs. Si la baisse initiale est bien en accord avec les résultats du dépôt de Cs° sur GaAs, l'augmentation

de la variation du travail de sortie électronique à des concentrations relativement faibles ne l'est pas [7.7, 7.8, 7.12-7.14]. Cette croissance peut être provoquée par des points de mesures qui ont été réalisés en dehors du régime d'équilibre ou pris dans une zone de croissance de plateaux qui présenterait une variation du travail de sortie en fonction de la concentration en Cs différente.

Le comportement de la matrice InP ressemble à celui de la matrice GaAs avec, cependant, des mesures qui s'arrêtent à des concentrations surfaciques en Cs plus faibles (Fig. 7.10). Entre les concentrations 0 et 0,075, le travail de sortie chute de –2,9 eV. Il décroît ensuite plus lentement pour atteindre une réduction maximale de –4,3 eV pour une concentration de 0,45. Pour une concentration comprise entre 0,45 et 0,75, le travail de sortie augmente de 0,4 eV. Il est possible que ce dernier point soit également un point aberrant, car cette remontée n'est pas typique pour les semi-conducteurs.

L'évolution du travail de sortie électronique du silicium sous bombardement Cs^+ / Cs° est identique à celle du dépôt de Cs° sur un substrat Si [7.9, 7.10] (Fig. 7.10). Après une décroissance assez régulière, la réduction maximale de –3,2 eV est atteinte pour une concentration de 1,09. Pour des concentrations plus élevées, le travail de sortie remonte légèrement (réduction de -2,3 eV à une concentration de 1,25).

Le comportement global du nickel est identique : la réduction maximale du travail de sortie électronique de –1,9 eV est atteinte après une décroissance régulière (concentration de 1,35) (Fig. 7.10). Ensuite, le travail de sortie augmente légèrement : réduction de -1,8 eV (respectivement de –1,5 eV) pour une concentration de 1,53 (respectivement pour une concentration de 1,67), le dernier point pourrant être un point aberrant (augmentation rapide entre les deux derniers points). L'allure de la courbe est en accord avec celle du dépôt de césium sur un substrat Ni [7.11].

7.5.3. Comparaison avec les résultats de la littérature

7.5.3.1. Comparaison des variations du travail de sortie électronique

Globalement. La variation du travail de sortie électronique en fonction de la concentration en césium a une allure similaire pour les deux types de bombardement Ga^+ / Cs° et Cs^+ / Cs° (Fig. 7.9 et Fig. 7.10). Une décroissance rapide du travail de sortie électronique aux faibles concentrations surfaciques en Cs est suivie de la valeur minimale et d'une légère remontée pour certaines matrices. Aux concentrations élevées en Cs, la variation du travail de sortie en fonction de la concentration en Cs est faible.

Des différences entre bombardements Ga^+ / Cs° et Cs^+ / Cs° sont observables pour l'aluminium où le bombardement Cs^+ / Cs° conduit à une baisse du travail de sortie électronique lente et continue. Une augmentation du travail de sortie aux concentrations élevées en Cs comme pour le bombardement Ga^+ / Cs° n'est pas observable.

Pour le bombardement Ga^+ / Cs° la baisse maximale du travail de sortie électronique est plus importante que pour le dépôt de Cs° sur Al(111) (Tableau 7.2) [7.6]. Cette différence peut être liée à la formation de rugosité sur l'échantillon polycristallin. De plus, dans nos expériences, la variation du travail de sortie électronique n'est pas provoquée par le seul dépôt de Cs°, mais également par le dépôt de Cs° et l'implantation simultané d'atomes Cs lors du bombardement Ga^+. La diminution maximale du travail de sortie électronique de –2,9 eV pour le bombardement Ga^+ / Cs° est également légèrement plus importante que celle de –2,3 eV obtenue lors des expériences de bombardement Ga^+ / Cs° de la thèse de T. Wirtz (Tableau 7.2) [7.4]. Lors de ces travaux, la zone à faibles concentrations en Cs était plus importante et les expériences n'ont pas été réalisées afin d'atteindre une réduction maximale du travail de sortie.

Pour le substrat polycristallin Ni, la réduction la plus importante de -2,4 eV du travail de sortie électronique est également obtenue pour le bombardement Ga^+ / Cs°. Elle est un peu plus faible que la valeur trouvée dans la littérature (-3,1 eV sur Ni(110) [7.11]) (Tableau 7.2). Cette différence peut avoir deux origines : d'une part, l'échantillon est polycristallin et le travail de sortie

électronique dépend de l'orientation cristalline. Cette dernière n'est malheureusement pas connue pour la zone dans laquelle ont été réalisées les mesures. D'autre part, il est possible que la concentration en Cs n'ait pas été maximisée. La baisse de –2,4 eV est également en accord avec celle de –2,3 eV des travaux de T. Wirtz (Tableau 7.2).

	Ga^+ / Cs°	**Cs^+ / Cs°**	**Littérature**	**Thèse T. Wirtz (bomb. Ga^+ / Cs°)**
Al	-2,9	-2,2	-2,4	-2,3
Ni	-2,4	-1,9	-3,1	-2,3
InP	-1,7	-4,3	–	–
GaAs	–	-4,2	-2,6 – -3,6	–
Si	-1,8	-3,2	-3,4 – -3,6	-3,0

Tableau 7.2 : Baisse maximale du travail de sortie électronique (en eV) pour les différentes matrices pour les bombardements Ga^+ / Cs° et Cs^+ / Cs° et des valeurs prises dans la littérature [7.6, 7.10-7.12, 7.14, 7.15] et dans la thèse de T. Wirtz [7.4].

Pour la matrice InP, la situation est inversée. L'abaissement maximal de –4,3 eV du travail de sortie électronique est obtenu pour le bombardement Cs^+ / Cs°. La différence observée entre les valeurs des deux bombardements est importante (-1,7 eV pour Ga^+ / Cs° et -4,3 eV pour Cs^+ / Cs°) (Tableau 7.2). Malheureusement aucune valeur de comparaison n'est disponible pour cette matrice.

Pour la matrice GaAs, seuls des résultats pour le bombardement Cs^+ / Cs° sont disponibles. Le bombardement Ga^+ / Cs° menant à la formation d'une rugosité très importante et constatée lors des expériences du chapitre 4, aucune distribution énergétique n'a été enregistrée. La réduction du travail de sortie électronique de –4,8 eV, obtenue pour le bombardement Cs^+ / Cs°, est plus importante que celles trouvées dans la littérature (-2,6 à -3,6 eV sur GaAs(001) [7.12] et GaAs(110) [7.14]). Il est possible qu'il s'agisse d'un point aberrant et que la baisse maximale réelle soit de –4,2 eV. Cette valeur est toujours en dessous de celles de la littérature.

L'abaissement du travail de sortie électronique pour le substrat Si est le plus important pour le bombardement Cs^+ / Cs° (-3,2 eV pour bombardement Cs^+ / Cs° entre –1,8 eV pour le bombardement Ga^+ / Cs°) (Tableau 7.2). Pour le bombardement Cs^+ / Cs° la baisse du travail de sortie électronique est du même ordre de grandeur que les valeurs trouvées dans la littérature (-3,4 à -3,6 pour Si(100) [7.10] et Si(110) [7.15]) (Tableau 7.2). Ainsi, une concentration en Cs presque optimale a été obtenue lors des expériences. La diminution maximale de –3,2 eV du bombardement Cs^+ / Cs° est également légèrement supérieure à celle des travaux de T. Wirtz (-3,0 eV, Tableau 7.2). La diminution plus faible de –1,8 eV pour le bombardement Ga^+ / Cs° démontre que la concentration en Cs n'est pas optimisée pour cette expérience.

7.5.3.2. Comparaison des variations du travail de sortie électronique avec les rendements utiles.

Dans cette partie, le travail de sortie minimal Φ_{min} atteint lors des expériences est calculé en retranchant la réduction maximale du travail de sortie électronique $\Delta\Phi_{max}$ du travail de sortie initiale $\Phi_{initial}$ (sans dépôt de Cs°). (Tableau 7.3 et Tableau 7.4). D'après l'équation 2.5 (voir paragraphe 2.2.1), la grandeur $\Phi - A$ agit de manière exponentielle sur la probabilité d'ionisation des atomes éjectés. Ceci devrait permettre de discuter les rendements utiles observés en fonction des conditions expérimentales (voir paragraphe 4.6) (Tableau 7.3 et Tableau 7.4).

Pour le bombardement Cs^+ / Cs° sur le silicium, la différence $\Phi_{min} - A$ est proche de 0 ($\Phi_{min} - A$ = 0,2 eV) (Tableau 7.4). D'après l'équation 2.5, une ionisation totale est donc presque obtenue. Ceci est en accord avec les rendements utiles pour les deux types de bombardements qui sont très proches l'un de l'autre (0,16 pour Ga^+ / Cs° et 0,13 pour Cs^+ / Cs°). Il est donc bien possible que la concentration maximale lors des mesures des distributions énergétiques pour le bombardement Ga^+ / Cs° ne soit pas assez élevée pour réduire le travail de sortie en dessous de 1,6 eV (Tableau 7.3). Les points de mesures ont probablement été enregistrés en dehors du régime d'équilibre.

Elément	A (eV)	$\Phi_{initial}$ (eV)	$\Delta\Phi_{max}$ (eV)	Φ_{min} (eV)	Φ_{min}–A (eV)	Rend. utile Ga^+ / Cs°
Si	1,39	4,85	-1,8	3,0	1,6	$1,6 \cdot 10^{-1}$
Ni	1,16	5,15	-2,4	2,7	1,5	$4,7 \cdot 10^{-5}$
As (GaAs)	0,81	5,3	–	–	–	–
P (InP)	0,75	–	-1,7	–	–	$3,0 \cdot 10^{-3}$
Al	0,43	4,28	-2,9	1,4	1,0	$6,0 \cdot 10^{-5}$
Ga (GaAs)	0,43	5,3	–	–	–	–
In (InP)	0,40	–	-1,7	–	–	$1,6 \cdot 10^{-5}$

Tableau 7.3 : Affinités électroniques, baisse maximale du travail de sortie électronique, travail de sortie minimale et rendements utiles pour les différents ions analysés (bombardement Ga^+ / Cs°).

Elément	A (eV)	$\Phi_{initial}$ (eV)	$\Delta\Phi_{max}$ (eV)	Φ_{min} (eV)	Φ_{min}–A (eV)	Rend. utile Cs^+ / Cs°
Si	1,39	4,85	-3,2	1,6	0,2	$1,3 \cdot 10^{-1}$
Ni	1,16	5,15	-1,9	3,2	2,0	$9,9 \cdot 10^{-2}$
As (GaAs)	0,81	5,3	-4,2	1,1	0,3	$9,0 \cdot 10^{-3}$
P (InP)	0,75	–	-4,3	–	–	$8,0 \cdot 10^{-3}$
Al	0,43	4,28	-2,2	2,1	1,7	$5,3 \cdot 10^{-4}$
Ga (GaAs)	0,43	5,3	-4,2	1,1	0,7	$9,5 \cdot 10^{-5}$
In (InP)	0,40	–	-4,3	–	–	$8,0 \cdot 10^{-5}$

Tableau 7.4 : Affinités électroniques, baisse maximale du travail de sortie électronique, travail de sortie minimale et rendements utiles pour les différents ions analysés (bombardement Cs^+ / Cs°).

Dans le substrat Ni, la différence $\Phi_{min} - A$ est positive pour les deux types de bombardements (Tableau 7.3 et Tableau 7.4) et n'est pas favorable à une ionisation totale (1,5 eV pour Ga^+ / Cs° contre 2,0 eV pour Cs^+ / Cs°). Le rendement utile de $4,7 \cdot 10^{-5}$ du bombardement Ga^+ / Cs° est en accord avec ces valeurs. Par contre, le rendement utile pour le bombardement Cs^+ / Cs° est beaucoup plus élevé ($9,9 \cdot 10^{-2}$ pour Cs^+ / Cs°). Soit l'erreur sur l'évaluation du volume des cratères a conduit à un rendement utile trop élevé dans le cas du bombardement Cs^+ / Cs°, soit le rendement utile du bombardement Ga^+ /

Cs° est sous-estimé et les séries des distributions énergétiques ont été enregistrées en dehors du régime d'équilibre.

L'élément As présente un rendement utile de $9{,}0{\cdot}10^{-3}$, ce qui est assez faible pour une différence $\Phi_{min} - A$ égale à 0,3 eV (Tableau 7.4). Ceci peut être lié à l'exploitation des cratères pour le bombardement Cs^+ / Cs° sur GaAs qui est limitée par la formation de rugosité au fond du cratère. Cette même remarque est valable pour le gallium (rendement utile de $9{,}5{\cdot}10^{-5}$ pour une différence de 0,7).

Pour le phosphore, la réduction du travail de sortie électronique est bien plus importante pour le bombardement Cs^+ / Cs° que pour le bombardement Ga^+ / Cs° (-4,3 pour Cs^+ / Cs° contre –1,7 eV pour Ga^+ / Cs°) alors que les rendements utiles correspondant aux deux types de bombardements primaires sont presque identiques ($8{,}0{\cdot}10^{-3}$ pour Cs^+ / Cs° et $3{,}0{\cdot}10^{-3}$ pour Ga^+ / Cs°) (Tableau 7.3 et Tableau 7.4). Ainsi la concentration surfacique en Cs atteinte lors de l'enregistrement des distributions énergétiques pour le bombardement Ga^+ / Cs° est plus faible que pour les autres expériences sur la matrice InP. Les mêmes observations sont valables pour l'indium (rendements utiles de $1{,}6{\cdot}10^{-5}$ et de $8{,}0{\cdot}10^{-5}$ pour bombardements Ga^+ / Cs° et Cs^+ / Cs°). Pour le bombardement Cs^+ / Cs°, les éléments phosphore et arsenic, respectivement les éléments indium et galliums ont des rendements utiles très proches l'un de l'autre. De plus, la réduction du travail de sortie est la même dans les deux cas. Ceci est une indication que le travail de sortie initiale de la matrice InP doit être proche de celui de la matrice GaAs (Tableau 7.3 et Tableau 7.4).

Sur l'aluminium, les rendements utiles obtenus avec les deux types de bombardements sont identiques ($5{,}3{\cdot}10^{-4}$ pour Cs^+ / Cs° contre $6{,}0{\cdot}10^{-5}$ pour Ga^+ / Cs°) alors que la grandeur $\Phi_{min} - A$ du bombardement Ga^+ / Cs° est plus faible que celle du bombardement Cs^+ / Cs° (1,0 eV pour Ga^+ / Cs° contre 1,7 eV pour Cs^+ / Cs°) (Tableau 7.3 et Tableau 7.4). Ceci peut provenir de la formation de rugosité qui est la plus importante pour le bombardement Ga^+ / Cs°.

Sur la figure (Fig. 7.11), qui représente les rendements utiles des différents éléments pour les deux types de bombardements primaires en fonction de la

grandeur $\Phi_{min} - A$, il devient visible que $\Phi_{min} - A$ reflète partiellement la dépendance exponentielle du rendement utile de cette grandeur. Certains points expérimentaux sont bien placés autour de la droite théorique. Pour ces points, la relation entre augmentation du rendement utile et baisse du travail de sortie électronique induite par le dépôt de Cs° est en accord avec le modèle. Pour les autres points expérimentaux, une réduction plus importante du travail de sortie électronique a été empêchée par la formation de rugosité ou par des points de mesures enregistrés en dehors du régime d'équilibre. En effet, pour certains éléments, le type de bombardement primaire qui produit le rendement utile le plus élevé présente la baisse du travail de sortie électronique la plus faible, alors qu'une baisse importante du travail de sortie électronique devrait produire des rendements utiles élevés.

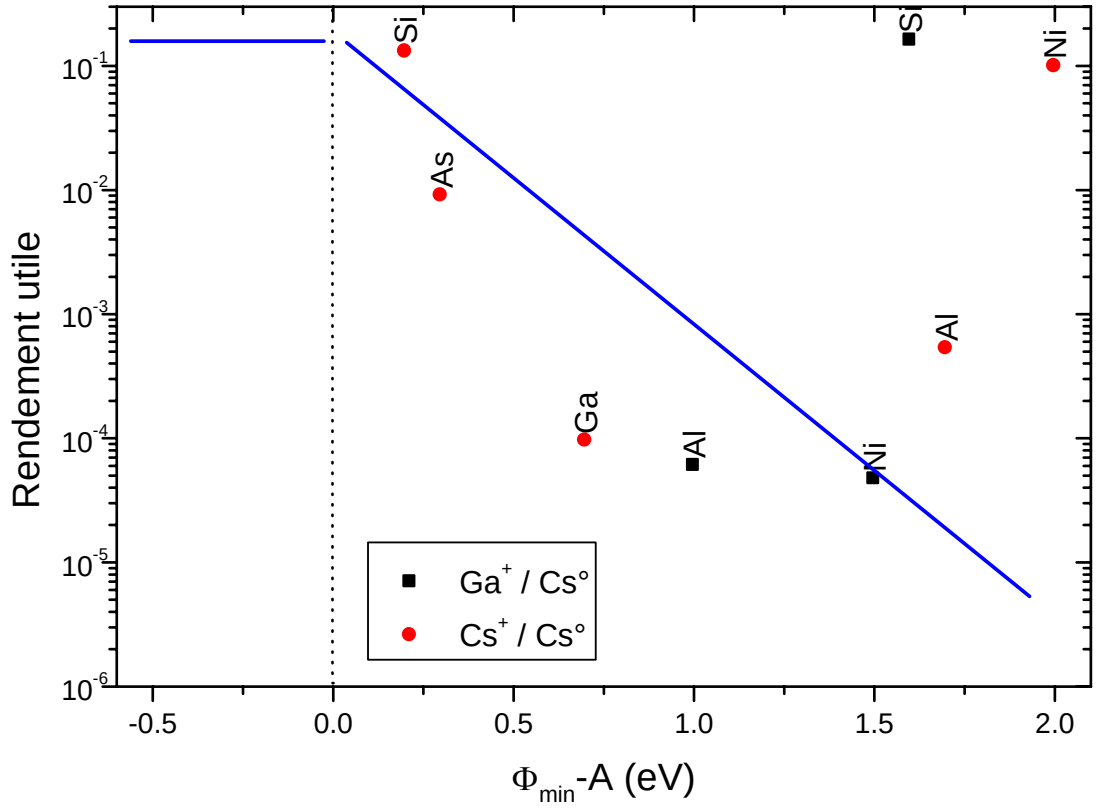


Fig. 7.11 : Evolution des rendements utiles en fonction de la différence $\Phi_{min} - A$ pour les bombardements Ga^+ / Cs° et Cs^+ / Cs°. Les lignes bleues décrivent l'évolution théorique.

7.6. Variation des rendements utiles en fonction du travail de sortie électronique relatif

7.6.1. Introduction

Dans le chapitre 6, les rendements utiles ont été exprimés en fonction de la concentration surfacique en Cs afin d'être comparés à la variation de la probabilité d'ionisation en fonction du taux de couverture (voir paragraphe 2.4). Dans ce paragraphe, les rendements utiles vont être exprimés en fonction de la variation du travail de sortie électronique pour être comparés à l'évolution de la probabilité d'ionisation en fonction du travail de sortie électronique. Cette dernière est prédite par le modèle à effet tunnel électronique (équation 2.5 et paragraphes 2.2.1 et 2.4). Pour cela, les courbes du rendement utile en fonction des paramètres caractéristiques τ et T (voir paragraphes 4.4 et 4.5) sont transformées à l'aide des courbes exprimant la variation du travail de sortie électronique en fonction des paramètres τ et T (voir paragraphes 7.4.1 et 7.4.2).

7.6.2. Bombardement Ga^+ / dépôt de Cs°

Pour le bombardement Ga^+ / Cs°, l'évolution des rendements utiles en fonction de la concentration surfacique en Cs est en bon accord avec les prévisions du modèle (voir paragraphe 6.3). Pour l'évolution des rendements utiles en fonction du travail de sortie électronique, la situation est un peu plus compliquée (Fig. 7.12).

Pour l'aluminium la variation du rendement utile en fonction du travail de sortie électronique (Fig. 7.12) ne suit que partiellement l'évolution prédite par le modèle. Cette dernière prévoit une probabilité d'ionisation stable pour les faibles valeurs du travail de sortie électronique, puis une chute exponentielle de cette dernière vers les valeurs plus élevées de la variation du travail de sortie. La partie constante de la courbe ne peut pas être observée et la décroissance

vers des valeurs du travail de sortie élevées n'est pas exponentielle. L'allure globale du rendement utile du nickel suit la droite théorique, alors que la majorité des points se trouvent en dessous et au-dessus de la droite. De plus, une baisse rapide du rendement utile est observable pour les valeurs élevées du travail de sortie.

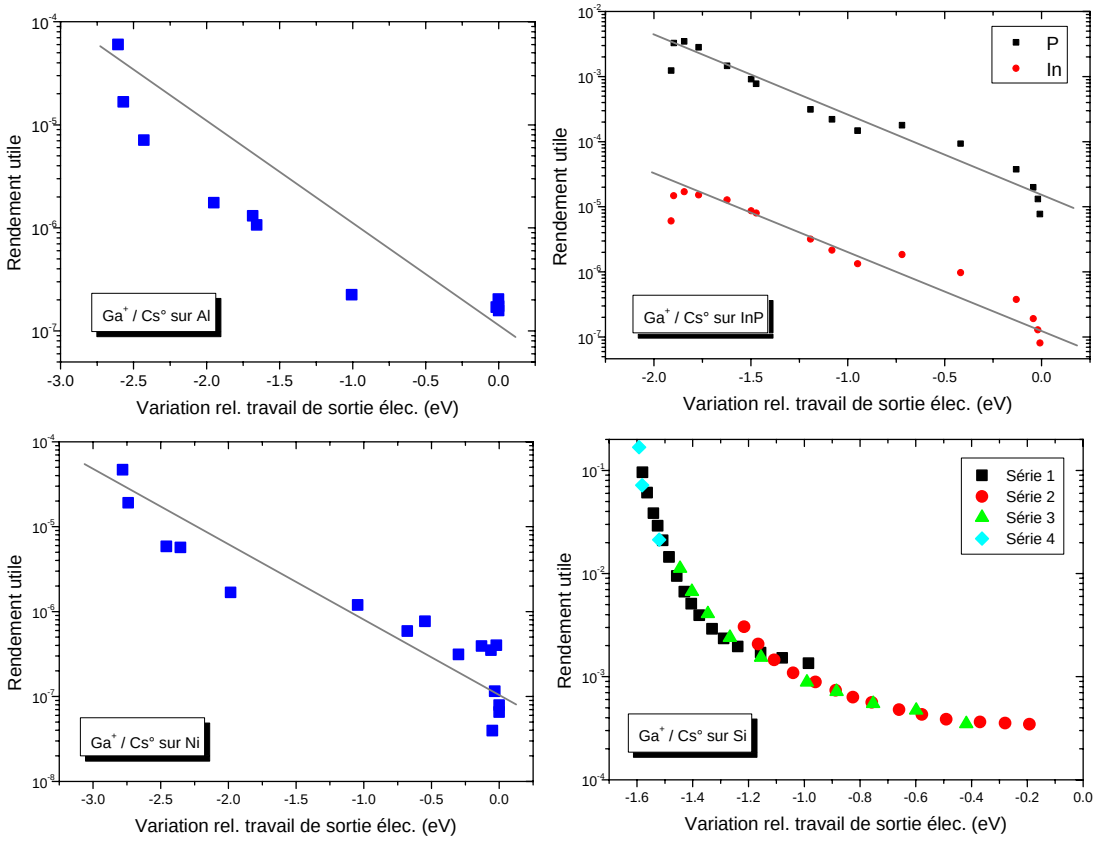


Fig. 7.12 : Evolution des rendements utiles en fonction de la variation relative du travail de sortie électronique pour le bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° sur les matrices Al, InP, Ni et Si.

Les observations faites sur l'aluminium sont également valables pour le silicium où les points se situeraient tous en dessous de la droite théorique. Pour le silicium, la décroissance rapide du rendement utile pour un faible travail de sortie électronique peut être due à des points de mesure du travail de sortie électronique situés en dehors du régime d'équilibre. Ceci aurait pour conséquence une réduction moins importante du travail de sortie électronique et conduirait à une description erronée de la partie de la courbe à travail de sortie électronique faible (Fig. 7.12).

Pour la matrice InP, l'évolution du rendement utile (Fig. 7.12) correspond assez bien à la partie de décroissance continue de la probabilité d'ionisation en fonction du travail de sortie électronique du modèle. La croissance rapide pour un très faible travail de sortie électronique constitue, néanmoins, un écart à la courbe théorique. Ce point est probablement proche de la zone de croissance des plateaux. La décroissance rapide du rendement utile pour des valeurs élevées du travail de sortie électronique, qui est également visible pour le nickel, est moins prononcée pour la matrice InP.

7.6.3. Bombardement Cs^+ / dépôt de Cs°

Pour le bombardement Cs^+ / Cs°, la variation des rendements utiles en fonction de la concentration surfacique en Cs (voir paragraphe 6.3) et l'évolution des rendements utiles en fonction du travail de sortie électronique suivent partiellement le modèle théorique (Fig. 7.13).

La décroissance continue des rendements utiles de l'aluminium (Fig. 7.13) avec l'augmentation du travail de sortie est en accord avec le modèle. Par contre, la décroissance très rapide du rendement utile aux valeurs élevées du travail de sortie électronique ne l'est pas. Jusqu'à présent elle n'a pas pu être expliquée. Comme pour toutes les matrices soumises au bombardement Ga^+ / Cs°, le plateau avec les rendements utiles constants prévu par le modèle n'est pas visible pour l'aluminium.

Pour le silicium, l'évolution du rendement utile en fonction de la variation du travail de sortie électronique est la même que pour l'aluminium (Fig. 7.13).

A un très faible travail de sortie électronique, les rendements utiles de la matrice GaAs augment très rapidement (Fig. 7.13). Ces points sont probablement pris dans des conditions proches de celles de formation de plateaux. La baisse globale des rendements utiles depuis un faible travail de sortie vers un travail de sortie élevé est en accord avec le modèle. Les fluctuations des points autour de la droite théorique sont dues à la rugosité au fond des cratères.

Les observations pour la matrice GaAs sont également valables pour la matrice InP (Fig. 7.13). Les différences entre les courbes de ces deux matrices sont faibles. La différence la plus importante est la manière dont les points expérimentaux fluctuent autour de la droite théorique.

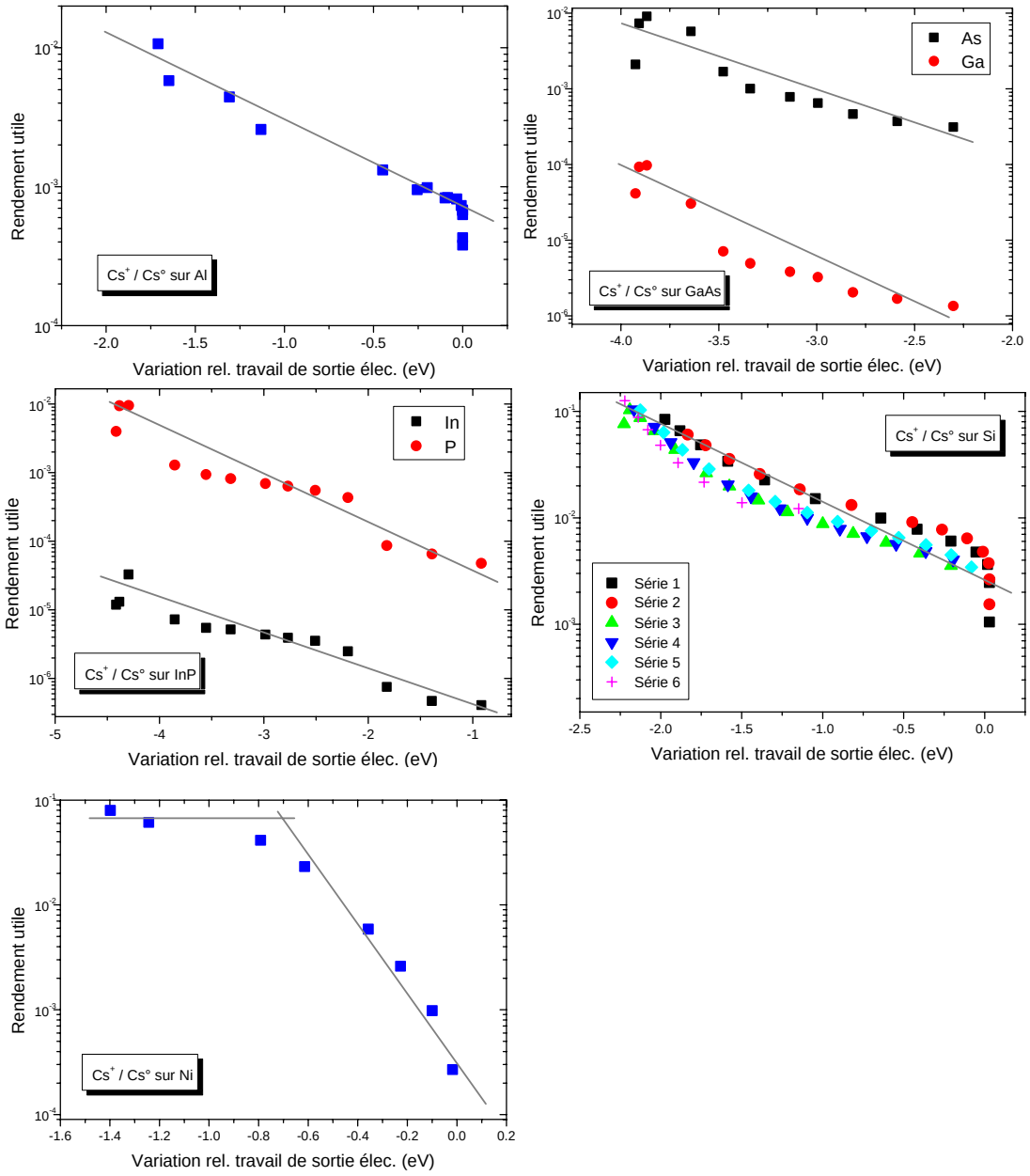


Fig. 7.13 : Evolution des rendements utiles en fonction de la variation relative du travail de sortie électronique pour le bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° sur les matrices Al, GaAs, InP, Ni et Si.

L'allure générale de la variation du rendement utile du nickel en fonction du travail de sortie électronique correspond assez bien au modèle (Fig. 7.13). Le plateau qui est formé par un rendement utile constant pour un travail de sortie

faible est observable mais il est légèrement incliné vers les valeurs d'un travail de sortie électronique élevé. La décroissance du rendement utile vers un travail de sortie élevé est assez régulière. La transition entre les rendements utiles constants et la décroissance de ces derniers se fait de manière continue : à part du travail de sortie électronique et de l'affinité électronique de l'élément analysé, la probabilité d'ionisation dépend également de l'élargissement du niveau atomique du nickel (voir paragraphe 2.2.1).

7.6.4. Comparaison des résultats

Pour certaines matrices, l'évolution du rendement utile en fonction du travail de sortie électronique change suivant le type de bombardement ionique employé. Pour l'aluminium, les différences sont faibles. Les deux types de bombardement conduisent à une croissance monotone des rendements utiles lorsque le travail de sortie électronique décroît. Par contre, la répartition des points expérimentaux autour de la droite, correspondant à l'allure prévue par le modèle, dépend du type de bombardement primaire. De plus, la décroissance brutale du rendement utile pour une valeur élevée de T est seulement observable pour le bombardement Cs^+ / Cs°. Dans les deux cas, le plateau avec des rendements utiles constants prévu par le model est absent.

Pour la matrice InP, les deux types de bombardement ionique conduisent à un comportement similaire. Le rendement utile augmente lorsque le travail de sortie décroît, puis chute rapidement lorsque celui-ci est très faible. Dans les deux cas, ces points de mesure se situent proche de la zone de formation de plateaux.

Sur le nickel, les bombardements Ga^+ / Cs° et Cs^+ / Cs° conduisent à des comportements différents. Pour le bombardement Ga^+ / Cs°, le rendement utile diminue avec des fluctuations lorsque le travail de sortie électronique croît puis chute brutalement lorsque le travail de sortie est élevé. Pour le bombardement Cs^+ / Cs°, le rendement utile est presque constant dans une première phase, puis décroît lorsque le travail de sortie augmente. Les fluctuations du rendement utile pour le bombardement Ga^+ / Cs° sont dues à la rugosité au fond des cratères formés pour des ions Ga^+.

L'évolution du rendement utile du silicium en fonction du travail de sortie électronique pour les deux types de bombardements ioniques ressemble à celle de l'aluminium pour le bombardement Ga^+ / Cs°. Le bombardement Ga^+ / Cs° conduit à une seule phase de décroissance lorsque le travail de sortie augmente. Le bombardement Cs^+ / Cs° conduit à une première phase de décroissance lorsque le travail de sortie croît, puis à une chute du rendement utile à un travail de sortie plus élevé. Dans les deux cas, les points expérimentaux se situent en dessous de la droite prévue par le modèle.

7.7. Conclusions

Dans ce chapitre, les distributions énergétiques pour les différents substrats et pour les deux types de bombardement ionique ont été enregistrées en fonction des paramètres caractéristiques τ et T afin de déterminer la variation du travail de sortie électronique dans les différentes conditions.

Le travail de sortie électronique a été exprimé en fonction des paramètres τ et T et en fonction de la concentration surfacique en césium. Une comparaison avec l'affinité électronique permet de savoir si l'ionisation de l'espèce analysée est complète et de vérifier les dépendances exponentielles du rendement utile du travail de sortie électronique et de l'affinité électronique. Des différences entre les rendements utiles d'une même matrice, mais pour des bombardements ioniques différents, ont également été éclaircies. De plus, les courbes du travail de sortie électronique en fonction de la concentration surfacique en césium ont été comparées aux courbes du même type pour l'adsorption de césium (courbes prises dans la littérature) afin de détecter d'éventuelles différences entre les deux types d'expériences.

Les courbes des rendements utiles ont été exprimées en fonction du travail de sortie électronique afin d'être comparées à celles de la probabilité d'ionisation en fonction du travail de sortie électronique provenant du modèle. Des différences entre les deux types de courbes ont pu être discutées.

7.8. Bibliographie

[7.1] M. Bernheim, F. Le Bourse, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 27 (1987) 94

[7.2] M. Bernheim, G. Slodzian, SIMS VI, 1987 p.139

[7.3] H. Gnaser, Phys. Rev. B 54(23) 1996 16456

[7.4] T. Wirtz. Thèse de doctorat, INPL 2002

[7.5] J. Scholtes, Fresenius' J. Anal. Chem. 353 (1995) 499

[7.6] A. Hohlfeld, M. Sunjic, K. Horn, J. Vac. Sci. Technol. A 5 (4) (1987) 679

[7.7] J.E. Ortega, R. Miranda, Appl. Surf. Sci. 56-58 (1992) 211

[7.8] D. Heskett, T. Maeda, A.J. Smith, W.R. Graham, N.J. DiNardo, E.W. Plummer, J. Vac. Sci. Technol. B 7(4) (1989) 915

[7.9] J.E. Ortega, E.M. Oellig, J. Ferrón, R. Miranda, Phys. Rev. B 36 (11) (1987) 6213

[7.10] Y. Enta, T. Kinoshita, S. Suzuki, S. Kono, Phys. Rev. B 39 (2) (1989) 1125

[7.11] R.L. Gerlach, T.N. Rhodin, Surf. Sci. 19 (1970) 403

[7.12] B. Kierren, D. Paget, J. Vac. Sci. Technol. A 15(4),(1997) 2074

[7.13] K. Yamada, J. Asanari, M. Naitoh, S. Nishigaki, Surf. Sci 402-404 (1998) 683

[7.14] T. Maeda Wong, D. Heskett, N.J. DiNardo, E.W. Plummer, Surf. Sci. Lett. 208 (1989) L1

[7.15] S. Y. Davydov, A. V. Pavlyk, Technical Physics,49 (2004) 1050

Chapitre 8
Applications de la technique développée

8.1. Introduction

Dans les chapitres précédents, la technique d'analyse des ions secondaires négatifs sous bombardement X^{Y+} / Cs° a été développée. Dans notre cas, X^{Y+} représente Ga^+ et Cs^+. Il a été démontré que cette technique apporte un gain significatif du rendement utile et donc de la sensibilité des analyses et qu'elle est susceptible de conduire à des analyses quantitatives dans le cas des éléments à affinité électronique élevée.

Afin de faciliter l'étude détaillée de la technique d'analyse, son développement a été mené avec des échantillons de compositions simples. Dans ce chapitre, des analyses avec des échantillons plus complexes vont être réalisées pour démontrer l'intérêt de la technique pour les analyses SIMS. Il s'agit de profils en profondeurs réalisés dans des échantillons standards et d'images ioniques.

8.2. Bombardement Cs^+ / dépôt de Cs° appliqué à des implants

Dans un premier temps, l'analyse d'échantillons standards s'effectue sous forme de profils en profondeur sous bombardement Cs^+ / Cs°. Ce type d'échantillons facilite l'exploitation des résultats, car les concentrations des éléments implantés sont connues. Les conditions expérimentales sont celles définies dans le paragraphe 4.3 :

Tension échantillon	-4500 V
Energie d'impact Cs^+	13000 eV
Fréquence de balayage	20 kHz
Courant primaire	5 – 9 nA
Vitesse de dépôt Cs°	0,6 – 4,2 Å/s
Distance échantillon. – lentille d'extraction	3,5 mm

Tableau 8.1 : Conditions expérimentales pour le bombardement Cs^+ / Cs°.

Les expériences ont été réalisées, tout d'abord, sous bombardement Cs^+ seul (Fig. 8.1 et Fig. 8.2) avec des conditions expérimentales standards pour l'analyse des ions secondaires négatifs en SIMS. Le bombardement Cs^+ augmente le rendement utile des ions secondaires négatifs, mais la concentration surfacique en Cs n'est pas assez élevée pour contourner l'effet de matrice.

Des analyses réalisées dans de telles conditions sont représentées sur la figure 8.2. Les rendements utiles dépendent de plusieurs paramètres : d'une part, les rendements utiles sont les plus élevés pour les éléments dont l'affinité électronique est la plus grande. Cette variation est en accord avec le modèle à effet tunnel électronique (voir paragraphe 2.2.1). D'autre part, l'évolution des rendements utiles est sensible au travail de sortie électronique des matrices dans lesquelles les éléments considérés sont implantés. Les rendements utiles les plus élevés sont obtenus pour les matrices Al et Si qui présentent le travail de sortie électronique le plus faibles (4,28 eV et 4,85 eV [8.1], voir paragraphe 4.4.7). Ils diminuent avec un travail de sortie électronique croissant (matrices GaAs (5,30 eV [8.2]), GaAsAl, InGaAs, …). Ces variations sont également en accord avec le modèle à effet tunnel électronique.

Dans un deuxième temps, les expériences ont été répétées avec le bombardement Cs^+ / Cs° (Fig. 8.3 et Fig. 8.4). Plusieurs différences peuvent alors être observées. D'une part, sur la figure 8.3 les intensités secondaires sont plus importantes que sur la figure 8.1 alors que le courant primaire et la vitesse d'érosion sont beaucoup plus faibles pour le bombardement Cs^+ / Cs° que pour le bombardement Cs^+ (I_p=5 nA et v_d=4,2 Å/s pour Cs^+ / Cs° et I_p=11 nA pour le bombardement Cs^+ seul).

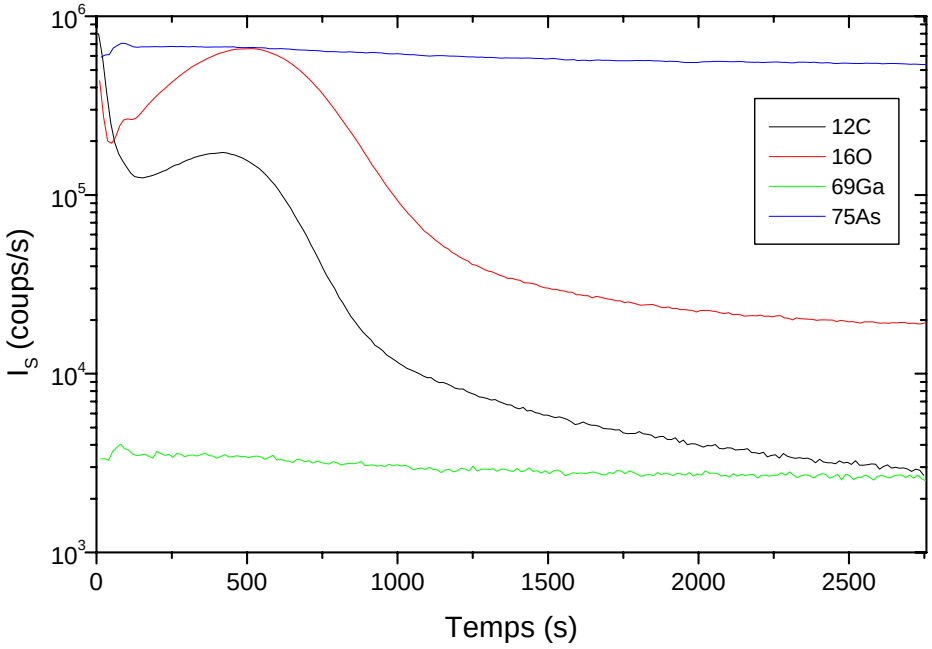


Fig. 8.1 : Profils en profondeur d'un substrat GaAs implanté de C et O et analysé par le bombardement Cs^+.

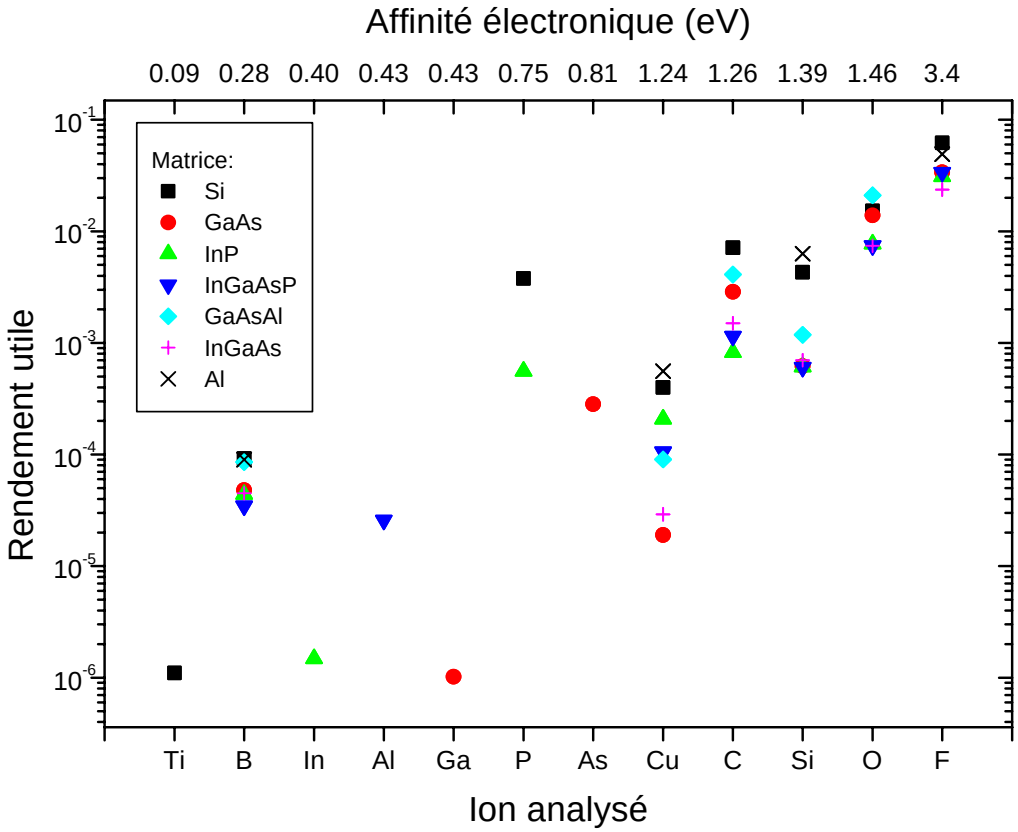


Fig. 8.2 : Evolution des rendements utiles Ti^-, B^-, In^-, Al^-, Ga^-, P^-, As^-, Cu^-, C^-, Si^-, O^- et F^- provenant des matrices Si, GaAs, InP, InGaAsP, GaAsAl, InGaAs et Al pour le bombardement Cs^+.

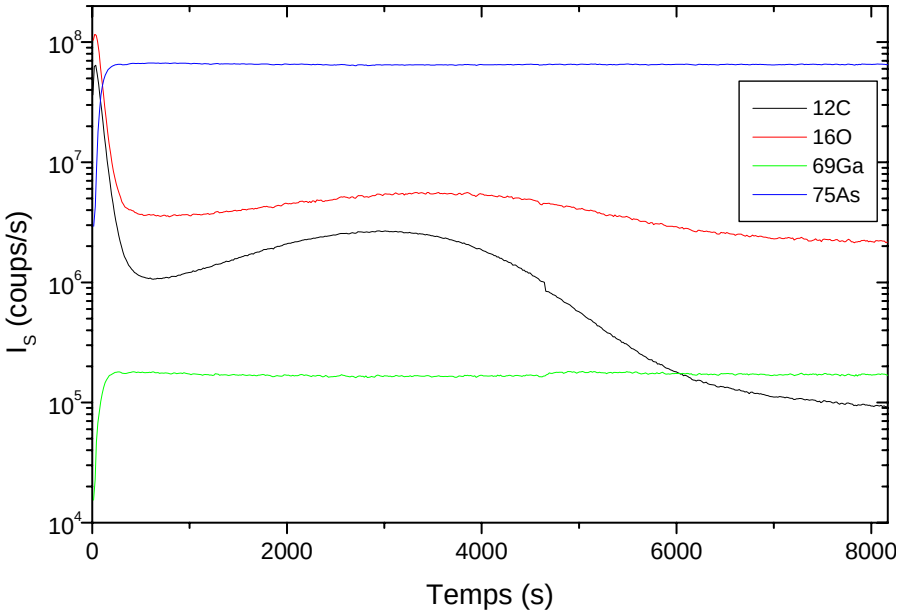


Fig. 8.3 : Profils en profondeur d'un substrat GaAs implanté de C et O et analysé par le bombardement Cs^+ / Cs°.

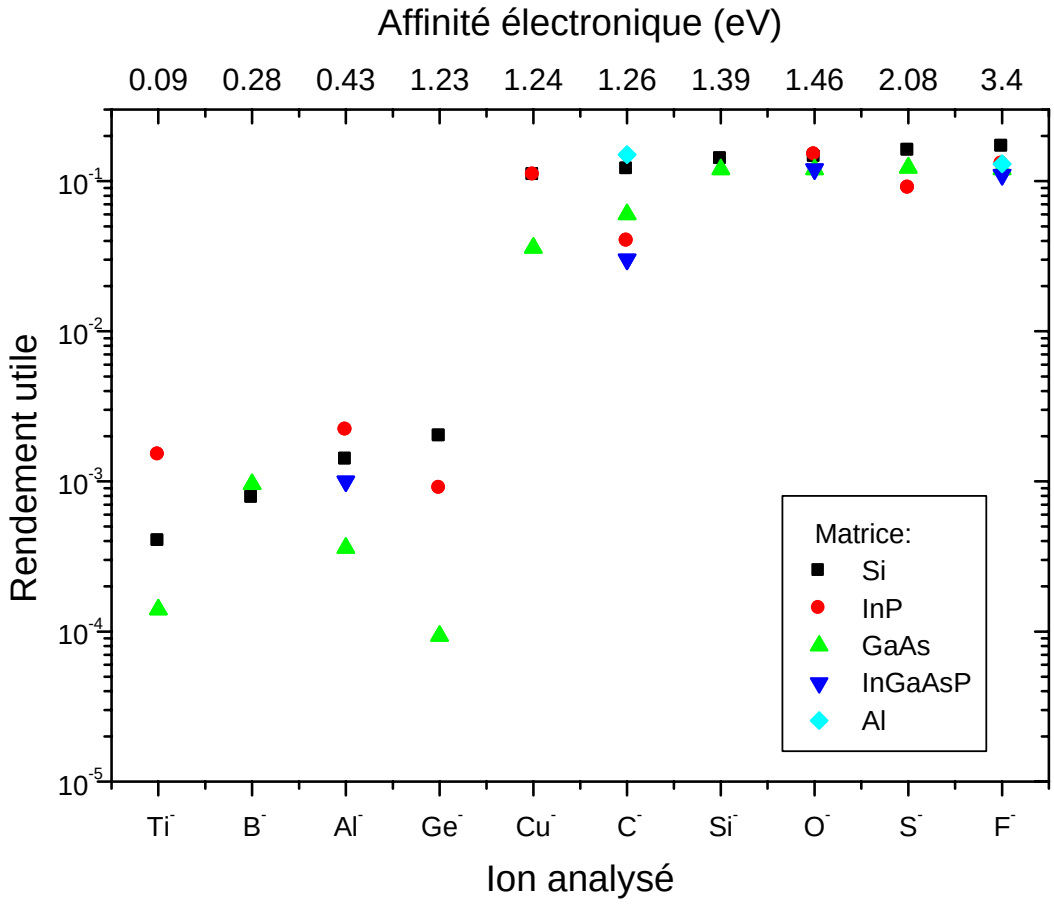


Fig. 8.4. Evolution des rendements utiles Al^-, C^-, Si^-, O^- et F^- provenant des matrices Si, InP, GaAs, InGaAsP et Al pour le bombardement Cs^+ / Cs°.

Par contre, le gain en sensibilité conduit à des analyses de durée beaucoup plus importante (Fig. 8.1 et Fig. 8.3). Le gain en sensibilité pour le bombardement Cs^+ / Cs° ne se limite pas seulement aux élément C et O implantés dans GaAs mais à tous les éléments analysés et ce, quelle que soit la matrice (Fig. 8.2 et Fig. 8.4). L'augmentation du rendement utile est comprise entre un et deux ordres de grandeur.

De plus, les éléments à affinité électronique très élevée ont tous des rendements utiles identiques. Le rendement utile ne dépend donc plus de la matrice dans laquelle se trouve l'élément analysé. Par conséquent, l'effet de matrice est contourné pour ces éléments. Les éléments dont l'affinité électronique est moins élevée ont toujours des rendements utiles maximisés lorsqu'ils sont implantés dans des matrices dont le travail de sortie électronique est faible, mais l'effet de matrice reste présent s'ils sont présents dans une matrice dont le travail de sortie électronique est élevé.

Ainsi, les résultats de l'étude théorique sont reproductibles sur des échantillons plus complexes, c'est –à-dire des éléments implantés dans des matrices, et plus proches des analyses rencontrées au quotidien.

8.3. Bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° appliqué à l'imagerie

Dans un deuxième temps, des images ioniques ont été réalisées sur une grille Cu – Al d'une périodicité de 25 μm sous bombardement Ga^+ / Cs°. Les conditions expérimentales sont les mêmes que dans le paragraphe 4.3 :

Tension échantillon	-4500 V
Energie d'impact Ga^+	32500 eV
Fréquence de balayage	20 kHz
Courant primaire	≈150 pA
Vitesse de dépôt de Cs°	0,6 Å/s
Distance échantillon. – lentille d'extraction	3,5 mm

Tableau 8.2 : Conditions expérimentales pour le bombardement Ga^+ / Cs°.

Cette fois-ci, la quantification est difficile à vérifier car la concentration des différents éléments dans la grille n'est pas connue. L'intensité de l'ion Ga^- provenant du bombardement primaire a été enregistrée. Ces analyses permettent de montrer que le bombardement Ga^+ / Cs° est capable de fournir des images de bonne résolution latérale à des grandissements différents (Fig. 8.5).

De plus, le gallium présentant une affinité électronique assez faible, l'imagerie est sensible au travail de sortie électronique des différentes phases : les carrés d'intensité secondaire importante sont formés d'aluminium (travail de sortie électronique faible : 4,28 eV [8.1]) et les zones sombres sont formées de cuivre (travail de sortie électronique plus élevé : 4,65 eV [8.3]).

Dans cet exemple, le dépôt de Cs° améliore le rendement utile des ions secondaires ce qui augmente l'intensité secondaire des ions analysés et la sensibilité des analyses.

8.4. Conclusions

La technique d'analyse développée dans les chapitres précédents s'applique sans problème à des applications typiques du SIMS. Les profils en profondeur sur des standards démontrent que des analyses quantitatives sont réalisables pour les éléments à affinité électronique élevée. Pour les autres éléments, un gain sensible est obtenu. Dans le cas de l'imagerie ionique ce gain augmente la sensibilité des analyses dans les zones à faible concentration ou faible probabilité d'ionisation.

8.5. Références bibliographiques

[8.1] H.B. Michaelson, J. Appl. Phys. 48 (11) (1977) 4729

[8.2] D. Heskett, T. Maeda, A.J. Smith, W.R. Graham, N.J. DiNardo, E.W. Plummer, J. Vac. Sci. Technol. B 7(4) (1989) 915

[8.3] Berge, Gartland, Slagsvold, Surf. Sci. 43 (1974) 275

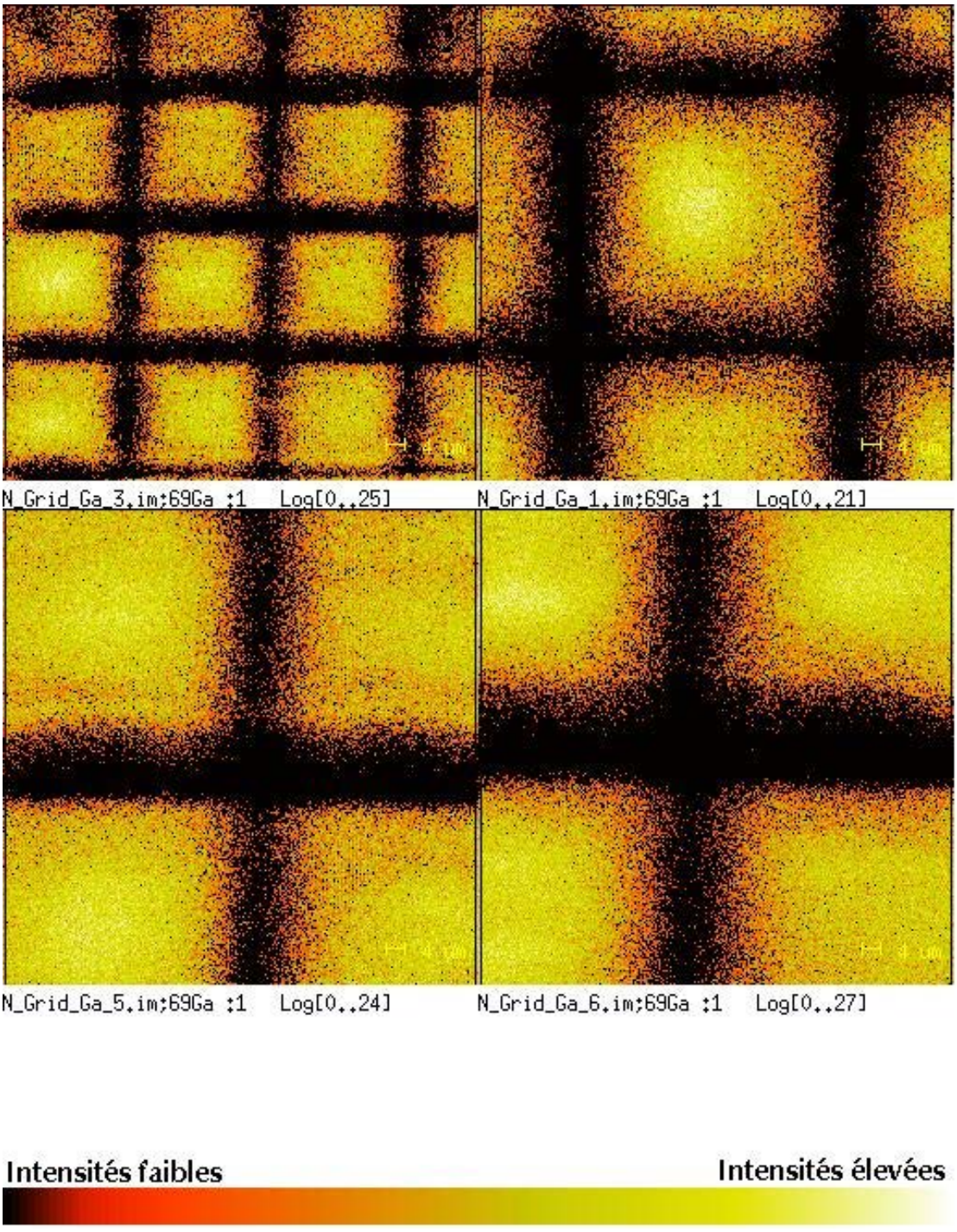


Fig. 8.5. Images Ga^- d'une grille Cu – Al d'une périodicité de 25 μm.

Conclusions et perspectives

Lors de cette thèse, l'optimisation de la sensibilité de l'analyse des ions secondaires négatifs a été réalisée en couplant un bombardement Ga^+ ou Cs^+ avec un dépôt simultané de césium neutre. Cette configuration conduit à un découplage entre les conditions de pulvérisation et le contrôle de la concentration surfacique en césium.

Le contrôle exact de la concentration surfacique en césium s'est révélé important pour l'étude de la variation des rendements utiles de différents éléments provenant de différentes matrices en fonction des paramètres caractéristiques de la concentration surfacique en césium τ et T. Une croissance importante des rendements utiles depuis les valeurs élevées de τ et de T vers les valeurs faibles de ces paramètres a pu être observée. Elle s'explique à l'aide de la concentration surfacique en césium croissante qui induit une baisse du travail de sortie électronique des matrices. La croissance exponentielle est en accord avec les modèles théoriques.

Les concentrations surfaciques en césium provenant des différentes conditions expérimentales ne peuvent pas être mesurées lors des expériences SIMS. C'est pourquoi elles ont été déterminées à l'aide de simulations numériques avec le code TRIDYN en fonction des paramètres τ et T pour les différentes conditions expérimentales : la concentration en césium est maximale à la surface et chute rapidement pour des profondeurs plus importantes. De plus, de nombreuses informations sur la pulvérisation et le régime transitoire ont été obtenues. Les données les plus importantes concernent l'évolution de la concentration surfacique en césium en fonction de la dose d'irradiation. Un autre paramètre étudié est le mélangeage atomique qui a pu être observé pour les différentes conditions expérimentales. Il est responsable de l'introduction du césium déposé dans l'échantillon. La pulvérisation préférentielle est seulement identifiable dans certains cas (matrices contenant deux éléments).

Dans une deuxième étape, les résultats des simulations ont été comparés aux résultats expérimentaux. Une bonne corrélation entre la variation des

rendements utiles et la variation des concentrations surfaciques en césium est observable. Il s'agit seulement d'une corrélation et non d'une relation directe entre les deux grandeurs. La concentration surfacique en césium intervient sur le travail de sortie électronique des différentes matrices qui suivant le modèle théorique, fait varier la probabilité d'ionisation des ions secondaires. L'évolution des rendements utiles est proportionnelle à la probabilité d'ionisation des ions secondaires. L'accord entre les expériences et les simulations (théorie) reflète le très bon contrôle de la concentration surfacique en césium.

L'accord avec la théorie devient encore plus évident si les rendements utiles sont représentés en fonction de la concentration surfacique en césium. De cette manière ils sont directement comparables aux variations théoriques de la probabilité d'ionisation de l'ion secondaire en fonction du taux de couverture en césium.

La variation des rendements utiles a pu être reliée à la concentration surfacique en césium. En revanche, la théorie prédit que la concentration en césium intervient sur les rendements utiles par l'intermédiaire d'une variation du travail de sortie des électrons. Ce point a pu être vérifié en déterminant les décalages du travail de sortie en fonction des paramètres caractéristiques τ et T et ceci, pour les différentes matrices. Le dépôt du césium neutre abaisse le travail de sortie électronique du substrat ce qui se traduit par un décalage des courbes de la distribution énergétique vers les plus faibles valeurs du travail de sortie électronique. La normalisation de l'intensité secondaire de ces courbes conduit à la représentation de la variation relative du travail de sortie électronique en fonction des paramètres caractéristiques τ et T. La baisse maximale du travail de sortie électronique a été déterminée à partir de ces courbes pour chaque matrice et pour les deux types de bombardements.

Dans l'étape suivante, les résultats des simulations TRIDYN sont utilisés pour tracer la variation réelle du travail de sortie électronique en fonction de la concentration surfacique en Cs°. L'allure de ces courbes est comparée à celle de la littérature provenant de l'adsorption de Cs° sur les substrats correspondant. Les différences et les points communs entre expériences de dépôt de Cs° et expériences de bombardement Ga^+ / Cs° et Cs^+ / Cs° sont discutés. La détermination du minimum du travail de sortie électronique atteint

lors des expériences est également rendu possible par ces courbes. Il permet d'expliquer l'évolution des rendements utiles en fonction des deux types de bombardements primaires et en fonction du travail de sortie de la matrice et de l'affinité électronique de l'élément analysé.

Dans un dernier temps, les courbes donnant le travail de sortie électronique en fonction des paramètres τ et T permettent de relier les rendements utiles en fonction du travail de sortie électronique. Cette variation est directement comparable à celle de la probabilité d'ionisation des ions secondaires en fonction du travail de sortie électronique. L'intérêt de ce modèle pour la description des expériences réalisées a été discuté.

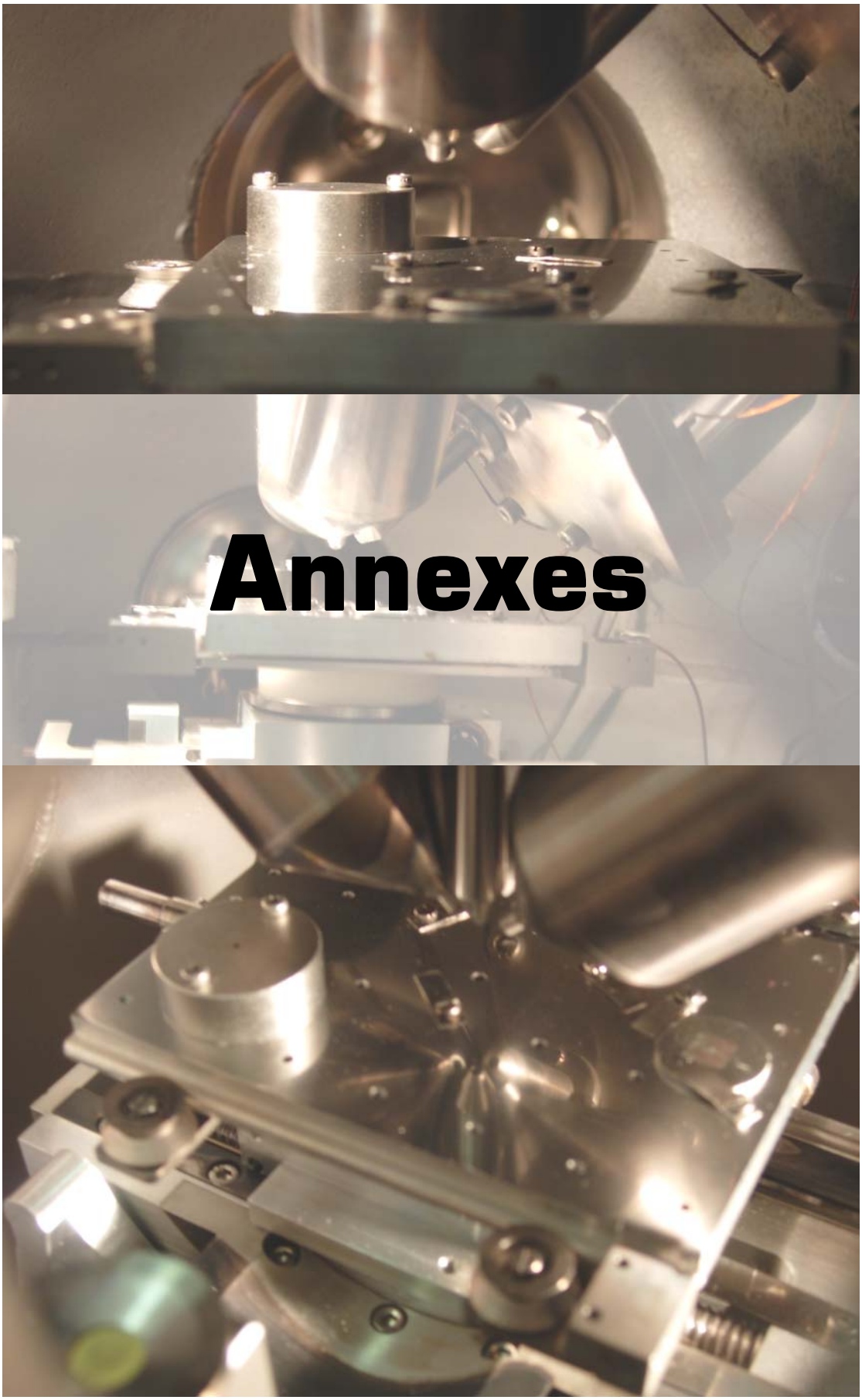
L'intérêt de la technique développée pour des applications usuelles a été démontré à l'aide de plusieurs exemples. D'une part la technique a été employée pour réaliser des profils en profondeur. Par rapport aux conditions expérimentales « standards » de la CMS (sans dépôt de césium), un gain de la sensibilité des analyses de plusieurs ordres de grandeurs a été obtenu. Ce gain est indépendant du caractère électronégatif de l'élément analysé, sauf si l'élément était déjà proche de l'ionisation totale sans dépôt de Cs°. Par contre, la quantification est simplifiée uniquement dans le cas des ions secondaires très électronégatifs. Pour ces éléments, le rendement utile ne dépend plus de la matrice. Si l'affinité électronique de l'élément analysé diminue, les rendements utiles sont de nouveau dépendant de la matrice. Par conséquent, le domaine de la quantification a été bien délimité par les applications. D'autre part, la technique développée a été appliquée à l'imagerie ionique. Les résultats montrent clairement que la technique est facilement utilisable pour ce type d'analyse. Le gain en sensibilité qu'elle apporte se traduit par une meilleure limite de détection pour les éléments sous formes de traces et des temps d'analyse plus faibles pour les autres éléments.

La technique d'analyse des ions secondaires positifs MCs_x^+ pour l'analyse des éléments électropositifs et la technique d'analyse des ions secondaire négatif M^- pour l'analyse des éléments électronégatifs ont été mises en place sur la CMS. Dans une étape ultérieure, les deux techniques pourront être appliquées à un problème d'actualité : l'amélioration de la résolution en profondeur. Pour ce faire, plusieurs solutions sont envisageables. D'une part, un porte-

échantillon rotatif peut être installé sur la machine. L'échantillon est bombardé suivant différentes directions, ce qui réduit la formation de rugosité au fond des cratères. D'autre part, le bombardement à faible énergie peut également être appliqué. Il peut être réalisé à l'aide d'une colonne flottante qui permet de diminuer considérablement l'énergie d'impact des ions primaires ou à l'aide du bombardement à clusters ioniques. L'impact des clusters sur la surface de l'échantillon se fait à énergie élevée mais, lors de l'impact, l'énergie du cluster est répartie sur les différents atomes du cluster ce qui conduit à une énergie faible, voire même très faible, par atome incident.

Le porte-échantillon rotatif peut également être combiné au bombardement ionique à faible énergie.

En outre, une étude plus détaillée sur la formation de plateaux sous bombardement X^{y+} et dépôt simultané de césium neutre s'impose. D'une part, les mécanismes de formation et les limites de leur croissance restent inconnus et, d'autre part, d'éventuelles applications n'ont pas été exploitées. Ainsi, la concentration très élevée de césium dans ces plateaux pourrait conduire à de nouvelles méthodes de quantification.



Annexes

Annexe A
Détails sur la technique SIMS

A.1. Les sources ioniques

A.1.1. Formation d'ions dans un plasma

La formation d'ions dans un plasma est applicable pour des éléments présents sous forme de gaz [A.1]. Dans ce type de source, des électrons bombardent les atomes avec une énergie qui correspond à 2 - 3 fois l'énergie d'ionisation de l'élément donné, garantissant ainsi une ionisation efficace. Si le nombre d'électrons, d'ions et de neutres excède un nombre critique un plasma est formé. L'extraction des ions se fait à travers l'anode comportant un diaphragme (Fig. O.1).

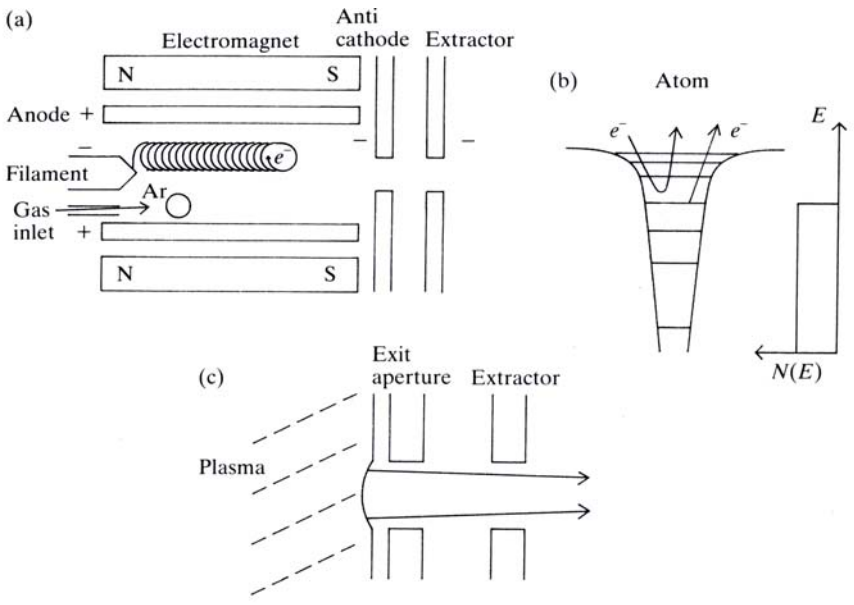


Fig. O.1: Principe de fonctionnement d'une source ionique à plasma : (a) schémas, (b) diagramme du processus d'ionisation, (c) détail de la région d'extraction [A.1]

La décharge du plasma peut être concentrée davantage par un champ magnétique formé par une électrode additionnelle dans la région d'extraction.

Dans ce cas il s'agit d'une source duoplasmatron. La source duoplasmatron présente l'avantage d'une brillance plus élevée, par contre la fiabilité de ce type de source est diminuée par une dissipation de chaleur et une pulvérisation des électrodes accrues.

Ce type de sources est utilisé pour obtenir les ions Ar^+, Xe^+ et O_2^+. La dispersion énergétique de 5eV est assez faible.

A.1.2. Source ionique à ionisation de surface

Les sources à ionisation de surface forment un deuxième type de source [A.1]. Pour former des ions primaires positifs, des atomes avec une énergie d'ionisation faible sont adsorbés sur un métal à travail de sortie électrique élevé. Les distributions électroniques des atomes et de la surface s'élargissent et se chevauchent, permettant un échange d'électrons entre les deux parties du système et conduisant à l'ionisation de l'élément adsorbé. Les atomes à ioniser peuvent être stockés dans un réservoir à côté du métal (Fig.O.2) ou ils peuvent être compris dans la tête de la source.

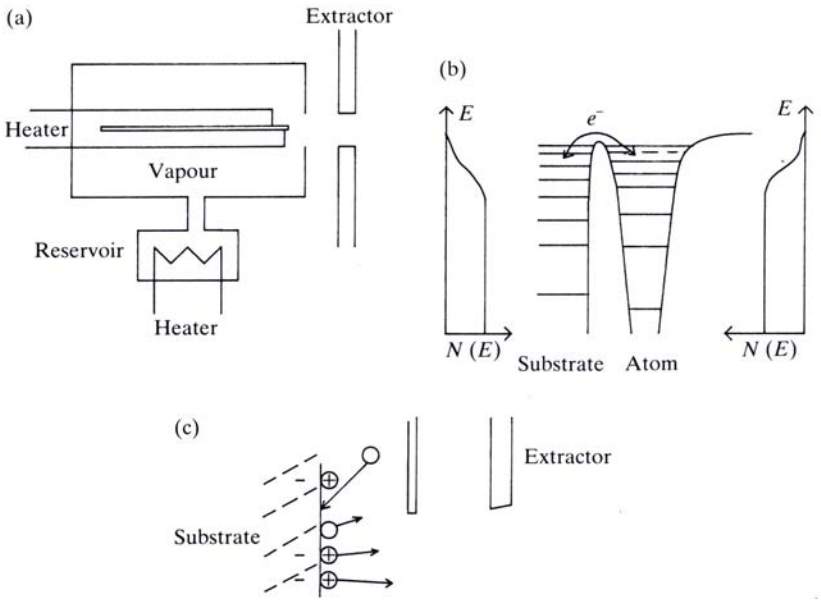


Fig.O.2 : Principe de fonctionnement d'une source à ionisation de surface : (a) schémas de la source, (b) diagramme énergétique, (c) détails de la région d'extraction [A.1]

Dans le premier cas le réservoir est chauffé afin d'obtenir une pression partielle suffisante de l'élément à ioniser. Dans le deuxième cas le transfert des

atomes se fait par diffusion à l'intérieur de la source à température élevée. La source ionique à ionisation de surface avec des éléments à faible énergie d'ionisation fournit des ions positifs de métaux alcalins ou Ir^+ avec une faible dispersion énergétique (inférieure à 1eV).

Ce type de source permet également de créer des ions négatifs d'halogénures si des surfaces à faible travail de sortie électronique sont utilisées, comme par exemple le thorium, du LaB_6 ou le graphite.

A.1.3. Source ionique à émission de champ

Ce type de source a été spécialement conçu pour l'imagerie ionique [A.1]. Une pointe est recouverte d'un métal (ou d'un alliage métallique) à faible température de fusion. Sous l'effet d'une tension d'extraction élevée, le métal (ou l'alliage) liquéfié par chauffage est forcé à former une pointe aiguë à partir de laquelle les ions sont émis (Fig.O.3). Ceci assure une brillance élevée au détriment d'une dispersion énergétique est élevée. Les sources ioniques à émission de champ sont généralement en gallium, en indium ou en alliage d'or ou de bismuth.

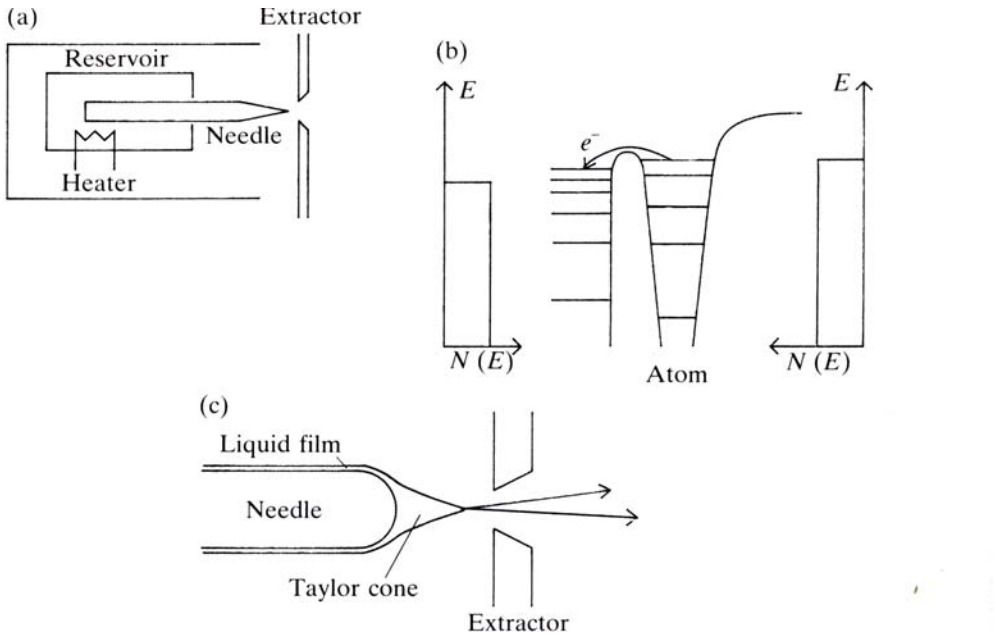


Fig.O.3 : Principe de fonctionnement de la source ionique à métal liquide : (a) schémas de la source, (b) diagramme énergétique, (c) détails de la région d'extraction [A.1]

A.1.4. Formation d'ions par bombardement ionique d'une cible

Le bombardement ionique d'une cible constitue une autre possibilité de former des ions [A.1]. Le bombardement ionique est assuré par un type de source décrit dans les paragraphes précédents. Toute matière solide, avec une bonne conductivité électrique peut servir dans le cas idéal de cible. Une grande variété d'ions positifs et négatifs peut être ainsi obtenue. Par contre la formation d'ions se fait suivant les modèles utilisés pour le SIMS et elle est nettement moins efficace que pour les types de sources des paragraphes précédents.

A.2. Le bombardement ionique

A.2.1. Description qualitative des interactions ions – cible

Le type d'interaction entre la particule incidente et les atomes de la cible dépend de l'énergie d'impact. A des énergies faibles, les interactions sont dominées par les chocs nucléaires. Au delà, les chocs inélastiques ne sont plus négligeables et pour des énergies encore plus élevées, ils deviennent prépondérants. Dans ce régime, les projectiles sont préférentiellement neutres. Après le maximum de la courbe (régime de Bethe) ils perdent leurs électrons (Fig.0.4). Dans une étape ultérieure les interactions inélastiques sont remplacées par des effets relativistes [A.4]. Dans le domaine du SIMS les chocs nucléaires dominent.

Pour les faibles énergies, trois types de chocs nucléaires conduisent à la pulvérisation de matière [A.6] :

- Une partie de la pulvérisation est due aux chocs nucléaires à la surface de la cible immédiatement après l'impact de l'ion incident. Seulement des atomes de la surface contribuent à ces chocs nucléaires. Ce processus a surtout lieu à des énergies faibles et pour des ions incidents légers.

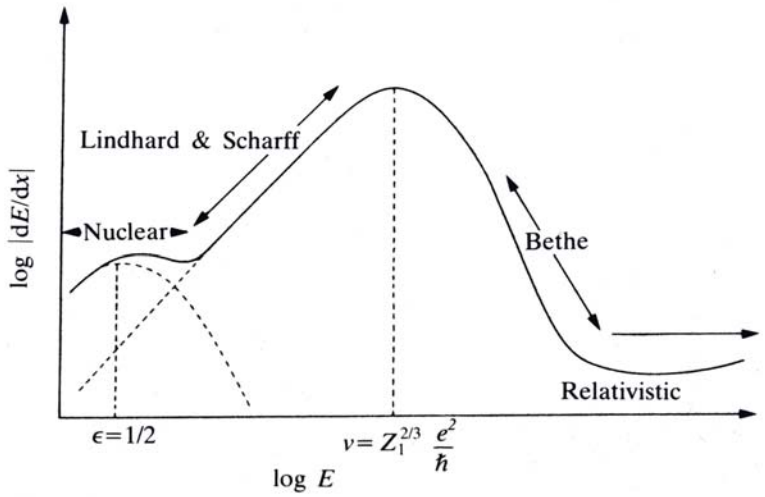


Fig.O.4 : Graphe montrant les forces d'arrêt pour un ion en fonction de l'énergie d'incidence. A faible énergie les chocs nucléaires sont dominants pour les ions pas trop légers. A des énergies plus élevées les chocs inélastiques dominent et le projectile est préférentiellement sous forme neutre. Après le maximum, le régime de Bethe commence (projectile perd ces électrons) [A.5].

- Dans le cas du SIMS, la majeure partie de la pulvérisation provient de la cascade linéaire, qui a lieu dans une gamme d'énergies intermédiaires. Les chocs nucléaires conduisent à un flux de particules à l'intérieur de la cible, la cascade linéaire. La densité des particules en mouvement dans le volume de la cascade reste faible. Ce mécanisme est décrit par la théorie de Sigmund [A.5, A.7].

- Un dernier processus conduisant à la pulvérisation a lieu à des énergies d'impacts élevées situées au-delà de la gamme des énergies de la technique SIMS. L'énergie d'impact élevée conduit à une densité de particules en mouvement aussi élevée que la zone perturbée se trouve dans un état quasi-gazeux.

La pulvérisation ne constitue pas le seul mécanisme qui conduit à l'éjection de matière. L'utilisation d'ions primaires réactifs peut conduire à la formation d'espèces volatiles et l'irradiation ionique peut provoquer la formation de soufflures. L'ouverture d'une telle soufflure peut également provoquer l'éjection de matière [A.2].

A.2.2. La théorie de Sigmund

La théorie de Sigmund décrit les interactions ions incidents – atomes de la cible suivant l'approximation des collisions binaires [A.5, A.7]. Cette théorie utilise les propriétés statistiques du système. Un ion incident projeté sur un substrat perd son énergie par chocs entre noyaux atomiques (chocs nucléaires, ou chocs élastiques) et par transfert aux électrons de la cible (perte en énergie inélastique). Les chocs inélastiques sont importants surtout à des énergies élevées alors que dans la gamme des énergies utilisées en SIMS les chocs élastiques prédominent. Par contre, la perte inélastique en énergie doit être incluse dans le modèle car les noyaux atomiques ne peuvent pas être parfaitement décrits par des sphères dures. Il faut tenir compte de l'effet écran dû au nuage électronique. Le calcul de la pulvérisation est basé sur la quantité d'énergie déposée près de la surface et sur sa conversion en un nombre de chocs nucléaires à faible énergie. Le nombre d'atomes qui peut s'approcher de la surface est déterminé et les atomes avec une énergie assez élevée pour passer la barrière de surface sont sélectionnées. La plupart de l'énergie de pulvérisation est dispersée par les ions rétrodiffusés et les atomes avec une énergie élevée. Par contre le plus grand nombre d'atomes pulvérisé a une énergie faible.

A.2.3. Phénomènes induits par l'irradiation ionique

Plusieurs phénomènes contribuent à la relocalisation des atomes dans la cible :

- La ségrégation de Gibbs intervient sur la composition de la surface [A.6]. Les forces présentes provoquent un changement de la composition de la surface afin de minimiser l'énergie libre de surface. La modification de la composition se limite essentiellement aux deux premières monocouches.

- La diffusion induite par l'irradiation ionique a tendance à diminuer les gradients en concentrations d'éléments présents dans la cible [A.6]. Elle est créée par la diffusion des sites vacants et des atomes interstitiels.

- La ségrégation provoquée par l'irradiation ionique induit une redistribution locale des atomes et produit un gradient local de concentrations [A.6]. Le flux de sites vacants est couplé à un flux d'atomes de même intensité mais en sens opposé. La composition atomique du flux ne correspond pas exactement à la composition locale dans la cible.

- La composition de la surface peut être modifiée par la pulvérisation préférentielle d'éléments de la cible. Ce processus dépend de l'ion incident et des interactions ion incident – atomes de la cible. Il est observable pour les isotopes d'un même élément [A.8, A.9].

A.2.4. Influence de la nature de l'ion primaire

Pour les ions monoatomiques, le rendement de pulvérisation augmente avec la masse de l'ion primaire (Fig.0.5). La profondeur de la zone endommagée croît en parallèle. Dans le cas d'ions primaires réactifs, ces éléments peuvent réagir avec un élément du substrat, former des espèces volatiles et contribuer à la pulvérisation [A.10].

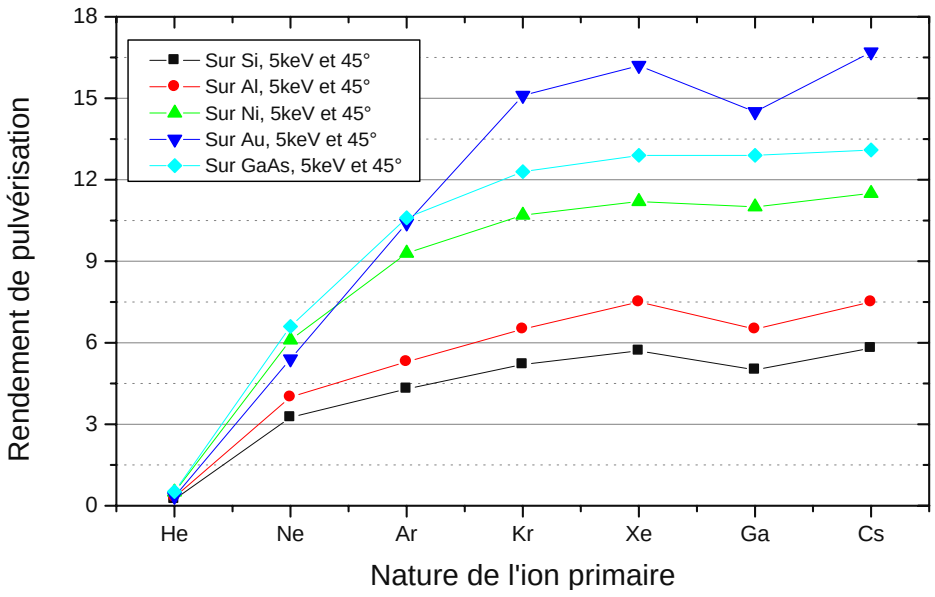


Fig.0.5. Evolution du rendement de pulvérisation en fonction de la nature de l'ion primaire. Simulations réalisées sur TRIM.

A.2.5. Influence de l'énergie d'impact de l'ion primaire

Pour des énergies d'impact de l'ordre du keV, le rendement de pulvérisation augmente d'abord avec l'énergie d'impact (Fig.0.6) avant de diminuer pour des énergies de l'ordre du MeV : les ions sont alors majoritairement implantés. La pulvérisation a seulement lieu lorsque l'énergie n'est pas déposée à des profondeurs trop élevées. Ainsi le rendement de pulvérisation d'éléments comme l'argon à des profondeurs d'implantation élevées commence à rediminuer à des énergies plus faibles que pour le césium. Pour ce dernier élément, l'énergie d'impact est déposée plus près de la surface (Fig.0.7).

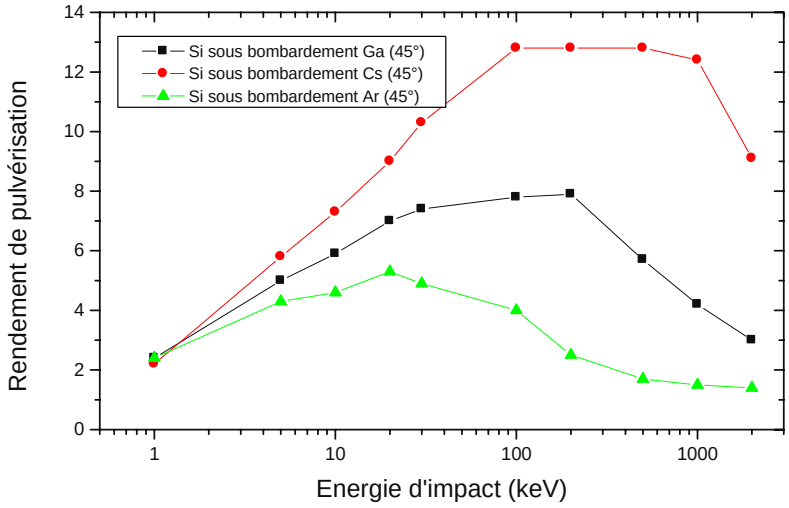


Fig.0.6 : Evolution du rendement de pulvérisation en fonction de l'énergie d'impact. Les simulations ont été réalisées sur TRIM.

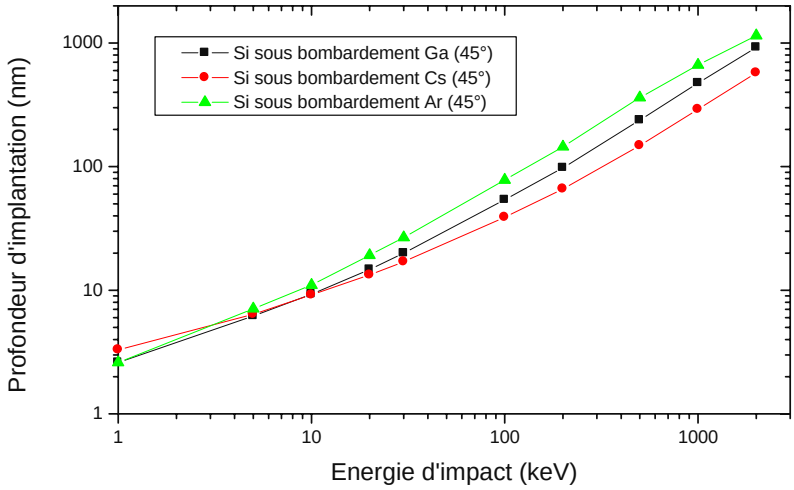


Fig.0.7. Evolution de la profondeur d'implantation en fonction de l'énergie d'impact. Les simulations ont été réalisées sur TRIM.

A.2.6. Caractéristiques des particules émises

Les prévisions des différents modèles varient sur la profondeur exacte, et sur la contribution de chaque couche atomique. Certains modèles théoriques comme celui de Sigmund qui prévoit que la profondeur d'origine moyenne est indépendante de l'énergie d'impact, mais qu'elle dépend de la densité N de la cible en N^{1} [A.11].

Des simulations avec TRIM sous un angle d'impact de 70° trouvent que la plupart des atomes pulvérisés proviennent des deux premières couches atomiques. Par contre la profondeur maximale dépend beaucoup de l'élément pulvérisé. Celle-ci est de 2,4 nm pour le carbone et 0,35 nm pour le tantale (cible TaC) [A.12]. Des simulations effectées confirment ces résultats. La profondeur d'origine moyenne varie selon la nature de la cible (par exemple 1-8 Å avec une énergie d'impact de 1 keV de Ar^{+}), selon l'angle d'impact de l'ion incident et selon l'énergie d'impact [A.13]. La nature de la cible intervient à travers la densité du substrat. La profondeur d'origine moyenne est assez faible pour des substrats à densité atomique élevée, mais peut augmenter significativement pour des substrats à faible densité atomique. Dans ce dernier cas, elle est aussi influencée par l'orientation du cristal.

Pour des cibles amorphes, les simulations prédisent pour des profondeurs d'origine moyennes une variation en $N^{0,86}$ et pour des substrats monocristallins des variations en $N^{0,80}$ pour la face (100) et en $N^{0,57}$ pour la face (111) [A.14]. La profondeur d'origine moyenne est stable pour des angles d'impact en dessous de 60°, par contre chute rapidement pour des angles plus élevés. L'énergie est déposée proche de la surface [A.13]. Sa croissance avec l'énergie d'impact est assez faible. La nature de l'ion primaire n'a pas beaucoup d'influence sur cette grandeur. La dépendance de la profondeur de la dose d'irradiation a été vérifiée par des simulations TRIDYN. Elle est due à une modification de la composition de la cible [A.15].

A.3. Les spectromètres de masse

A.3.1. Spectromètre de masse à secteur magnétique

Dans ce type de spectromètre, la séparation des masses se fait à l'aide d'un champ magnétique [A.1-A.3]. Pour un champ donné, la déviation dépend de la masse des ions. Ainsi seulement des ions avec une masse bien précise peuvent passer par la fente en sortie du champ magnétique et atteindre le détecteur.

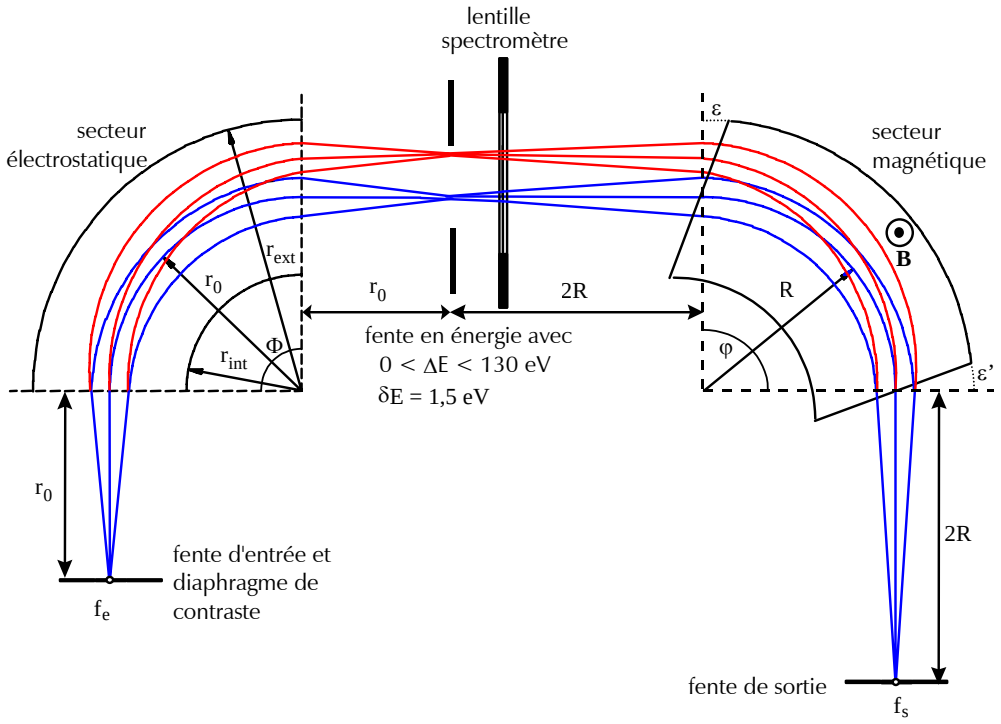


Fig.0.8 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse à double focalisation : Les ions d'un même rapport masse/charge mais de rapports énergie/charge différents sont focalisés en des points différents au milieu du spectromètre et en un même point à la sortie du spectromètre.

Par contre la déviation dans le champ magnétique ne dépend pas seulement de la masse des ions, mais également de leur énergie. Comme l'énergie des ions après extraction suit une distribution énergétique (voir 1.3.8.3), la déflection des ions d'une même masse doit être corrigée de cet effet. Ceci se fait à l'aide d'un secteur électrostatique, dans lequel la déflection des ions dépend seulement de leur énergie. Par rapport aux ions à plus faible énergie, les ions

avec une énergie plus élevée décrivent une trajectoire de rayon plus élevé dans le champ électrostatique. Ainsi ils entrent avec une trajectoire à rayon plus élevé dans le champ magnétique.

Si les différentes parties du spectromètre (angles, angles d'entrée, rayons des secteurs électrostatique et magnétique et distance entre les deux secteurs) sont bien dimensionnées, les deux déflections en énergie se compensent et tout effet de dispersion énergétique est éliminé (Fig.0.8). Un tel montage constitue le spectromètre de masse à double focalisation.

A.3.2. Quadrupole

La plupart du temps ce type de spectromètre est installé sur des instruments pour analyses dynamiques [A.1, A.2]. Dans le quadrupole, les quatre pôles sont soumis deux à deux à la même tension alternative. Suivant la fréquence de ces tensions, seulement les ions avec une masse donnée ont une trajectoire oscillatoire stable et peuvent avancer jusqu'au détecteur. Les ions à trajectoire instable heurtent un pôle et sont donc arrêtés (Fig.0.9).

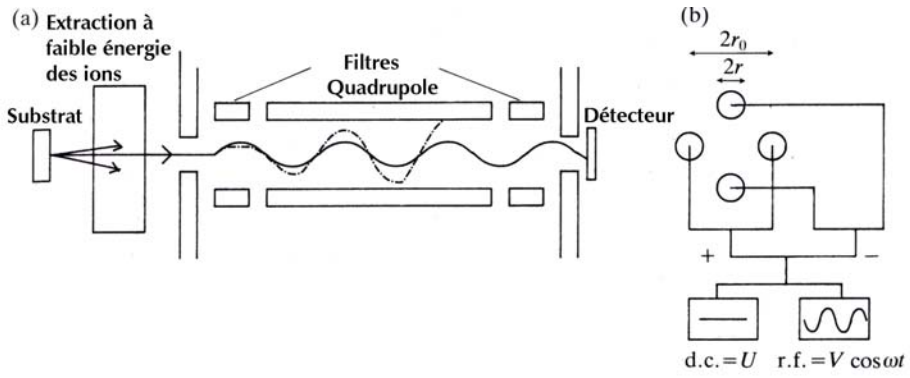


Fig.0.9 : Principe de fonctionnement d'un quadrupole : (a) section longitudinale montrant les trajectoires stables et instables, (b) section radiale montrant l'application des tensions sur les différents pôles [A.1]

A.3.3. Spectromètre à temps de vol

Dans ce type de spectromètre de masse, le bombardement primaire est réalisé sous forme de pulses de très courte durée afin d'assurer une densité de bombardement faible, de ne pas détruire l'information moléculaire et de

garantir que les ions secondaires partent dans un intervalle de temps extrêmement court [A.1, A.2]. Ces ions secondaires sont accélérés à une même énergie. A l'issue du vol à travers un espace sans champ, les ions les plus légers et ayant par suite la vitesse la plus élevée devanceront les ions plus lourds. En conséquence la différence en temps de vol reflète la différence en masse des différents ions secondaires. La distribution énergétique des ions secondaires est corrigée par un miroir électrostatique ou un secteur électrostatique.

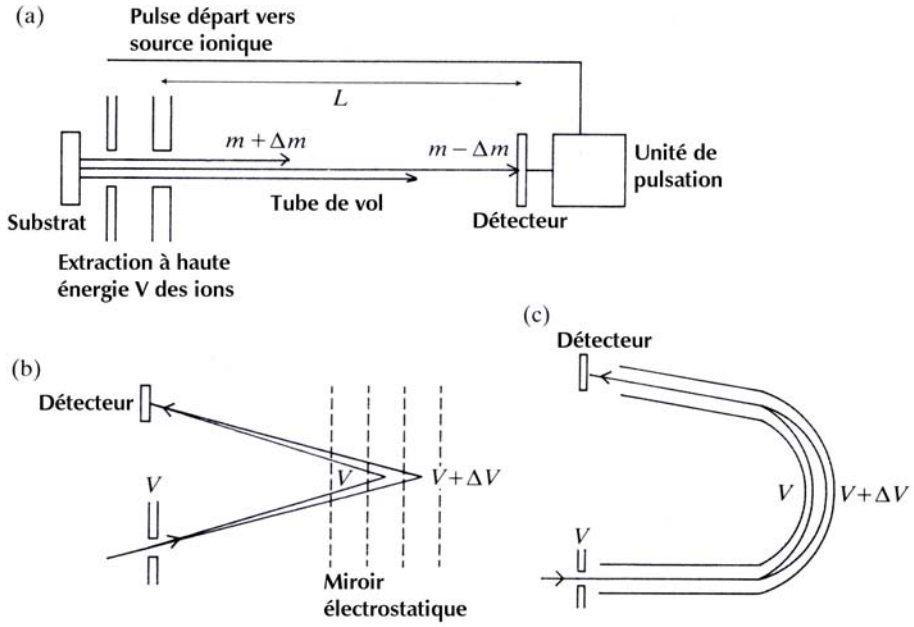


Fig.O.10 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse à temps de vol : (a) section longitudinale du tube de vol montrant la dispersion en masse, (b) miroir électrostatique avec compensation de la différence en énergie, (c) secteur électrostatique pour compensation de la différence en énergie [A.1]

A.4. Les détecteurs

A.4.1. La cage de Faraday

Les courants des sources primaires et les courants « élevés » d'ions secondaires sont mesurés à l'aide d'une cage de Faraday. Ce type de détecteur est formé d'un cylindre fermé en bas et d'une plaque qui est située un peu au-dessus et percée pour laisser entrer les ions (Fig.O.11). En appliquant une

différence de tension entre la plaque et le cylindre, on arrive à piéger les électrons secondaires et donc à éviter que les mesures soient faussées. La cage de Faraday permet une mesure directe des courants ioniques.

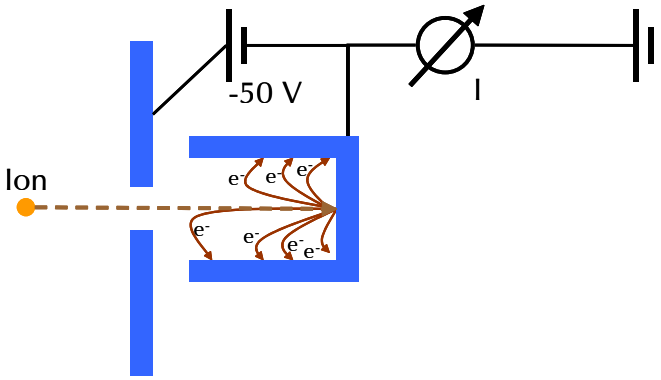


Fig.O.11 : Schéma d'une cage de Faraday

A.4.2. Le multiplicateur d'électrons

Les courants secondaires plus faibles sont typiquement mesurés par des multiplicateurs d'électrons. Ce type de détecteur est constitué d'une série d'électrodes appelées dynodes. Des tensions croissantes sont appliquées aux dynodes successives. Lors de l'impact d'un ion sur la première dynode, des électrons sont éjectés et accélérés vers la deuxième. Ces électrons induisent une deuxième génération plus nombreuse en électrons. Ce phénomène se répète sur chaque dynode. Le gain du multiplicateur d'électrons, c'est-à-dire le nombre d'électrons sortant pour un ion incident augmente avec la différence de tension sur les dynodes (Fig.O.12).

A.4.3. Le channeltron

Le channeltron fonctionne suivant le même principe que le multiplicateur à électrons sauf qu'il est constitué d'une dynode continue sous forme de corne dont les deux extrémités sont soumises à une différence de potentiel. Son intérieur est revêtu d'un matériau qui favorise l'émission d'électrons. Si un ion heurte l'intérieur du channeltron, il crée des électrons secondaires. Lors d'un choc avec la dynode, ces électrons secondaires induisent l'émission d'électrons. Un effet d'avalanche se produit. Un pulse de courant est finalement obtenu à la sortie du channeltron (Fig.O.13).

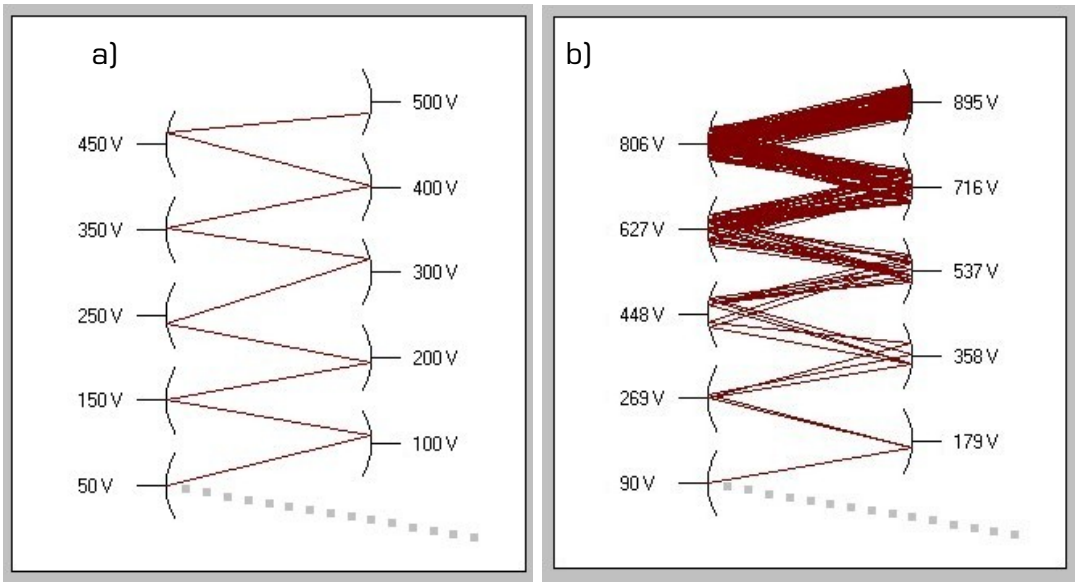


Fig.O.12 : Schéma de principe d'un multiplicateur d'électrons : a) gain de 1 pour une différence de tension de 50V, b) gain de 188 pour une différence de tension de 90V [A.16].

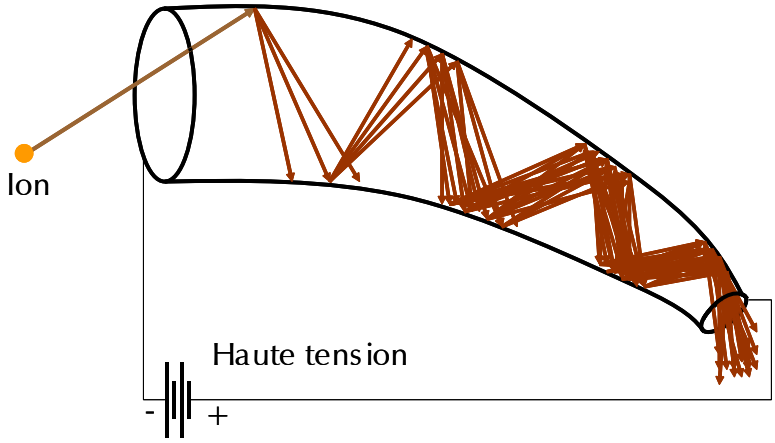


Fig.O.13 : Schéma de principe d'un channeltron

A.4.4. La galette à microcanaux

Ce type de détecteur est constitué d'une plaque mince percée de trous très fins (Fig.O.14). Un ion incident sur la galette induit l'éjection d'électrons dans le canal dans lequel il rentre. Comme les deux côtés de la plaque sont à des potentiels différents, cet impact génère une cascade d'électrons qui sont accélérés vers une plaque fluorescente.

Le spectromètre de masse à double focalisation conserve l'information sur l'endroit d'origine des différents ions. Ainsi les cascades d'électrons induites

par l'impact des ions reproduisent une image de la surface de l'échantillon sur l'écran fluorescent.

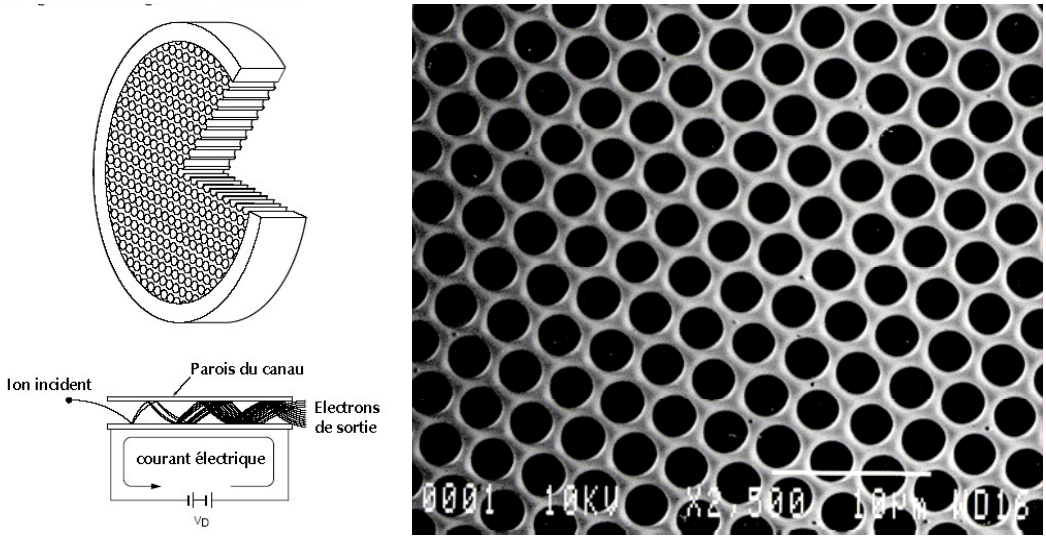


Fig.O.14 : Principe de fonctionnement [A.17] et image de microscopie électronique à balayage d'une galette à micrauxcanaux [A.18].

A.5. Références bibliographiques

[A.1] A. J. Eccles, SIMS Instruments dans Secondary Ion Mass Spectrometry, Principles and Applications, eds. : J. C. Vickerman, A. Brown, N. M. Reed, Oxford Science Publications (1989)

[A.2] A Benninghoven, H. W. Werner, F. G. Rüdenauer, Secondary Ion Mass Spectrometry : Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications and Trends (Chemical Analysis, Vol 86) Wiley-Interscience (1987)

[A.3] R. Castaing, G. Slodzian, J. Phys. E: Sci. Instrum., 14 (1981) 1119

[A.4] J. C. Vickerman dans Secondary Ion Mass spectrometry, Principles and Applications, Oxford Science Publications (1989)

[A.5] P. Sigmund dans Sputtering by Particle Bombardment I, Springer Series Topics in Applied Physics Vol 47 (ed. R. Behrisch) p.9, Springer Verlag, Berlin (1981)

[A.6] H. Gnaser, Low-energy Ion Irradiation of Solid Surfaces, Tracks in Modern Physics Col. 146, Springer (1999)

[A.7] P. Sigmund, Phys. Rev., 184(2) (1969) 383

[A.8] H. Gnaser, H. Oechsner, Phys. Rev. Lett., 63(24) (1989) 2673

[A.9] V. I. Shulga, P. Sigmund, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 119 (1996) 359

[A.10] P. C. Zalm, Vacuum, 45(6/7) (1996) 753

[A.11] G. Falcone, P. Sigmund, Appl. Phys., 25 (1981) 307

[A.12] W. Eckstein, W. Möller, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 7/8 (1985) 727

[A.13] V. I. Shulga, W. Eckstein, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 145 (1998) 492

[A.14] M. H. Shapiro, E. Trovato, T. A. Tombrello, Nucl. Instrum. and Methods Phys. Res. B, 180 (2001) 58

[A.15] W. Eckstein, V. I. Shulga, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 164-165 (2000) 748-754

[A.16] www.vias.org/simulations/

[A.17] www.hamamatsu.com

[A.18] www.burle.com

Annexe B
Amélioration de la résolution en profondeur

B.1. La résolution en profondeur

La résolution en profondeur des instruments SIMS équipés d'une source classique est limitée par des phénomènes comme le développement de rugosité au fond des cratères et le mixage atomique lors de pulvérisation. Par contre, la taille des dispositifs dans certains domaines comme dans la microélectronique et les traitements de surface diminue toujours. Par conséquent, la résolution obtenue sous conditions de bombardement standard n'est plus suffisante.

La rugosité se développe rapidement par bombardement O_2^+ [B.1, B.2] et dépend de la composition stœchiométrique de la couche d'oxyde formée par l'irradiation [B.3]. Pour le bombardement Cs^+ elle se développe surtout pour des énergies de bombardement faibles [B.4, B.5]. Le mixage atomique est réduit par des énergies d'impact plus faibles [B.4, B.5]. Plusieurs techniques peuvent contribuer à résoudre ce problème : les porte-échantillons tournants, le bombardement à basse énergie et le bombardement par des clusters ioniques.

B.2. Le développement de rugosité

B.2.1. Etudes expérimentales

B.2.1.1. Influence des conditions de bombardement

Le développement de rugosité sous irradiation ionique (Fig. 15 et 16) a été étudié en détail pour comprendre d'une part, les mécanismes invoqués dans ce

phénomène et, d'autre part, pour apprendre à s'en servir pour des applications de traitement de surface [B.6-B.17].

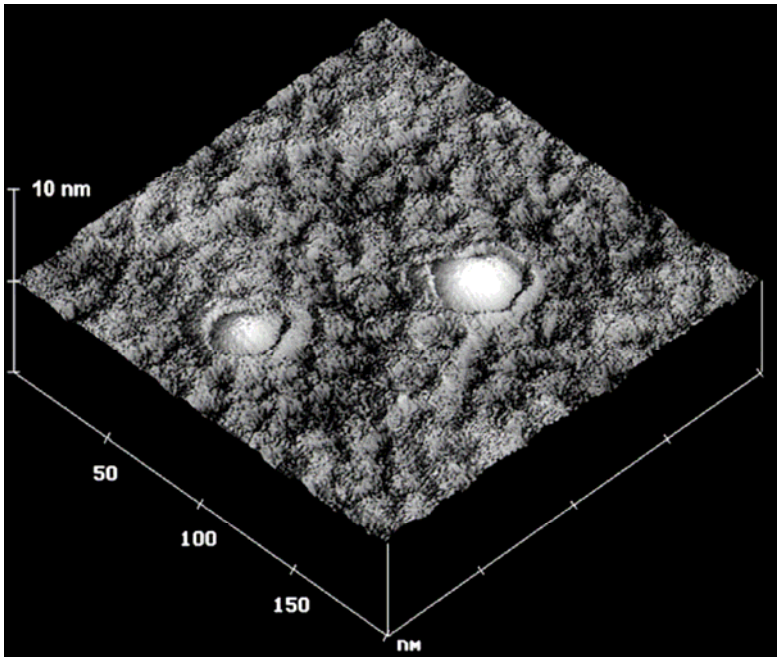


Fig. 0.15 : Image AFM de cratères formés par l'impact d'ions N^+ de 1,5 keV sur du silicium [B.17]

Un nombre important d'articles étudie l'influence des conditions de bombardement au développement de la rugosité. Pour des énergies d'impact dans le domaine de quelques keV, le développement de la rugosité est moins important pour un faisceau primaire Cs^+ [B.18], que pour un bombardement O_2^+ [B.19]. Par exemple pour des multicouches Cr/Ni, la résolution en profondeur est bonne pour des angles d'incidence inférieurs à 20°, diminue pour des angles d'incidence allant de 20° à 30°, et augmente de nouveau pour des angles de 30° à 80°. L'analyse par XPS a révélé que pour des angles d'impact inférieurs à 20° le faisceau primaire O_2^+ oxydait le chrome et le nickel, alors que pour les angles croissant jusqu'à 60°, la quantité d'oxyde diminue avec l'angle d'impact. A 60°, il ne reste qu'une quantité importante d'oxyde de chrome alors que le nickel est sous forme métallique. La perte en résolution en profondeur a pu être associée à la formation de l'oxyde [B.19]. A part l'influence de l'angle d'impact sur le développement de la rugosité de surface, Stevie et al. ont également pu montrer l'influence de la nature du substrat sur ce phénomène [B.18]. Pour des énergies et des angles d'impact identiques, la rugosité de surface se développe plus vite sur du silicium que sur du GaAs. La

résolution à l'interface de deux couches peut également être détruite par la diffusion induite par l'irradiation. La diffusion est moins importante si le silicium est déposé sur du molybdène ou du tungstène que si le molybdène ou le tungstène sont déposés sur du silicium [B.20]. L'orientation de l'échantillon sous des conditions de bombardement fixées n'a par contre pas d'influence significative sur le développement de rugosité [B.21].

Pour le bombardement Cs^+, les problèmes de topographie de surface surgissent seulement pour des énergies d'impact faibles (autour du keV) et pour des angles d'incidence importants (80°) [B.22, B.23]. Pour une énergie d'impact de 500 eV, l'augmentation de la profondeur sur laquelle le régime de transition s'étale commence à être significative à partir d'un angle d'impact de 60°. Pour un angle d'impact de 70°, cette augmentation commence à être significative à partir de 2,8 keV. Dans la région de transition, la rugosité ne peut pas être observée. Ceci est seulement possible à partir d'une profondeur d'environ 5nm. La profondeur sur laquelle le régime transitoire s'étale croît également avec l'énergie d'impact [B.24].

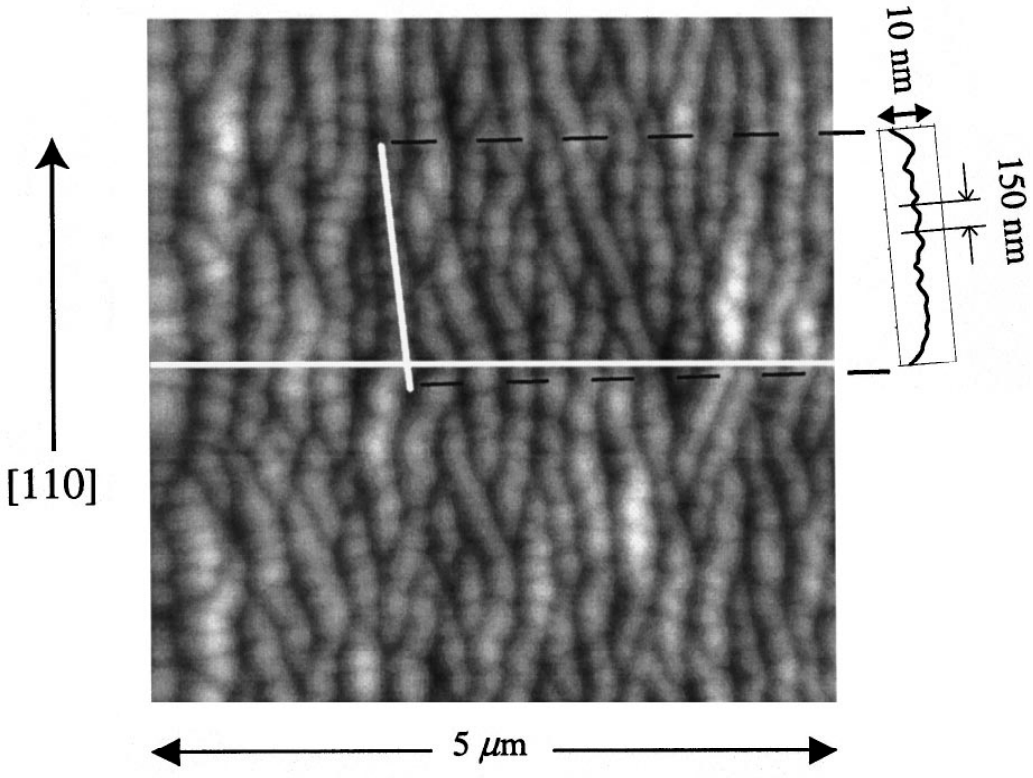


Fig. O.16 : Image AFM d'une surface Si (001) irradié par des ions Ar^+. Le faisceau était parallèle à la direction [110] [B.11].

A part l'énergie d'impact, l'angle d'incidence et le type d'ions primaires jouent également un rôle. Ainsi pour des conditions de bombardement identiques, la profondeur de la zone endommagée est plus importante pour O_2^+ que pour Ar^+. L'argon a un rendement de pulvérisation plus important que O_2^+ alors que ce dernier oxyde la surface de l'échantillon. Cet oxyde peut être à l'origine de la rugosité. La profondeur de la zone endommagée est plus importante pour des angles d'impact proches de la normale que pour des angles proches de 90°. Ceci est vrai pour tout type d'ions [B.25].

B.2.1.2. La rotation de l'échantillon

D'autres techniques d'analyse, comme par exemple la spectroscopie Auger, ont les mêmes problèmes [B.26, B.27]. Ils contribuent à l'étude des phénomènes liés au développement de la rugosité de surface [B.28] et à la mise en place de solutions alternatives comme la rotation de l'échantillon [B.29].

La première analyse SIMS avec échantillon tournant portait sur l'analyse d'une supermatrice AlGaAs/GaAs sous bombardement O_2^+ [B.30]. La rotation permet également d'améliorer la résolution en profondeur pour des échantillons avec des multicouches métalliques ou des couches isolantes [B.31, B.32]. Dans les deux cas, aucun développement de rugosité n'a pu être observé. Pour un échantillon de silicium implanté avec du bore, la rotation permet de conserver une surface lisse tout en ne modifiant pas la forme du profil de bore implanté [B.33]. Une autre étude portait sur des échantillons amorphes et polycristallins. Pour l'échantillon amorphe la rugosité initiale est préservée, alors qu'elle diminue pour l'échantillon polycristallin. L'effet de la pulvérisation préférentielle peut être diminué par la rotation [B.34]. La rotation de l'échantillon diminue la rugosité de la surface lorsque cette dernière est assez importante et même existe-t-elle avant l'irradiation ionique [B.35].

B.2.1.3. Le soufflage d'oxygène

La rotation de l'échantillon a également ses limites. Pour un bombardement ionique O_2^+ à faible énergie (500 eV), la rotation de l'échantillon conduit à une meilleure résolution en profondeur que l'analyse sans rotation, mais le soufflage d'oxygène O_2 à la surface de l'échantillon durant l'analyse permet d'améliorer la

résolution en profondeur d'avantage [B.36]. Or ceci est seulement vrai, si les analyses sont effectuées avec la bonne pression de O_2. Ainsi pour du bore implanté dans du silicium, le développement de la rugosité de surface est seulement évité si l'analyse est effectuée sans soufflage de O_2 ou sous pression saturante de O_2 (et bombardement O_2^+) [B.3]. Dans ces deux cas il se forme peu ou respectivement beaucoup d'oxyde, mais le fond du cratère est toujours homogène. Par contre pour des pressions intermédiaires de O_2, les quantités d'oxydes formés sont intermédiaires. Ceci conduit à une couche d'oxyde non stœchiométrique au fond du cratère et le développement de rugosité. Lors des analyses avec un faisceau primaire O_2^+, le flux de O_2 empêche également la formation de la rugosité pour des couches de Ni sur du GaAs [B.37].

La technique du soufflage d'O_2 peut également être utilisée avec des ions primaires Cs^+. Lors de l'analyse d'un échantillon avec des couches InGaAs/InP, la pression de O_2 peut réduire la formation de la rugosité. Par contre une pression O_2 trop élevée conduit à une rugosité très importante [B.38]. La composition chimique de la surface a de nouveau une grande influence sur la résolution en profondeur. Pour du silicium recouvert avec une couche fine de bore et soumis au bombardement O_2^+, la rugosité se développant à l'interface est plus élevée pour une énergie d'impact de 0,5 keV que pour une énergie de 1 keV. La rotation de l'échantillon permet de diminuer la rugosité et d'augmenter la résolution en profondeur. Par contre la dynamique des analyses diminue. Le meilleur résultat est obtenu pour un flux de O_2 [B.39].

B.2.2. Modèles théoriques

Un premier modèle linéaire de Bradley et Harper (BH) [B.40] se base sur la théorie de Sigmund. Il arrive à expliquer les mécanismes majeurs qui sont à l'origine de la formation de cette rugosité. Il se construit à partir de la répartition aléatoire des ions incidents sur la zone irradiée et de la variation locale des rendements de pulvérisation conduisant à une instabilité. Cette instabilité conduit à une rugosité qui fait varier l'angle d'incidence local de l'ion incident et conduit à des variations du rendement de pulvérisation plus importantes. Ce modèle décrit l'évolution de la hauteur locale *h* en se servant

de tensions de surface négatives υ_x et υ_y et d'un coefficient de diffusion surfacique *K* :

$$\partial_t h = \upsilon_x \partial_x^2 h + \upsilon_y \partial_y^2 h + K\partial^4 h \qquad (1)$$

Les coefficients de tension de surface introduisent la déstabilisation de la surface due à la pulvérisation préférentielle. Les atomes situés au fond des creux gagnent en moyenne plus d'énergie que les atomes situés en haut des bosses et sont pulvérisés préférentiellement. Ces coefficients causent la rugosité de la surface. Cette rugosité est contrebalancée par le coefficient de diffusion surfacique *K* [B.41, B.42]. Il stabilise la surface car les particules diffusant sur la surface ont tendance à se mettre dans des sites à coordinence élevée et ceux-ci se trouvent majoritairement au fond des creux [B.43-B.46].

Par contre ce modèle n'arrive pas à expliquer la saturation de l'amplitude de la rugosité [B.47], la rotation de la direction des vagues [B.48], la dépendance de la rugosité du flux d'ions incidents ainsi que de la dose [B.49] et l'influence de la température couplée à celle du flux d'ions [B.50]. Une description plus complète de l'évolution de la topographie de surface nécessite un modèle non-linéaire. Les premiers modèles non-linéaires utilisent les propriétés de symétrie de la surface afin de construire des modèles continus. D'une part l'équation de Kardar-Parisi-Zhang (KPZ) [B.51] utilise une tension surfacique négative υ pour décrire la relaxation de l'interface, un terme non-linéaire du second degré pour la croissance respectivement l'érosion latérale et un terme aléatoire η pour les fluctuations aléatoires dans le bombardement ionique :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \upsilon \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2}(\nabla h)^2 + \eta \qquad (2)$$

Il existe également une version anisotropique de cette équation qui ne présente pas les même propriétés de croissance, les coefficients suivants les directions x et y n'étant plus les mêmes [B.46].

Récemment, une équation donnant l'évolution de la topographie de surface est montée depuis les différents phénomènes de surface : la version *bruyante* de l'équation de Kuramoto-Sivashinski (KS) qui part de l'équation BH et qui est complété par quelques termes nonlinéaires :

$$\partial_t h = \upsilon_x \partial_x^2 h + \upsilon_x \partial_y^2 h + K_x \partial_x^4 h + K_y \partial_y^4 h + K_{xy} \partial_x^2 \partial_y^2 h + \frac{\lambda}{2}(\partial_x h)^2 + \frac{\lambda}{2}(\partial_y h)^2 + \eta(x,y,t) \quad (3)$$

où υ_x et υ_y sont des tensions de surface négatives, K_x et K_y sont des coefficients de diffusion surfacique, λ_x et λ_y décrivent la dépendance de la vitesse d'érosion de la courbure de la surface et η est un terme de bruit qui décrit le caractère aléatoire de l'arrivée des ions incidents sur la surface irradiée [B.43, B.44, B.46, B.52]. Les propriétés de cette équation ont été étudiées en détail. En une dimension, l'équation se comporte comme celle de KPZ [B.53-B.57] et en deux dimensions les simulations fournissent des résultats contradictoires : suivant les auteurs, elle se comporte comme celle d'Edwards-Wilkinson (équation KPZ avec λ=0) ou comme celle de KPZ [B.58-B.60]. La rotation de vagues est prédite par la version anisotrope de l'équation KS [B.61]. La pulvérisation est le mieux décrit par la version bruyante de l'équation KS [B.62-B.64].

Un modèle basé sur celui de Bradley – Harper [B.40] arrive également à expliquer la diminution de la rugosité de surface pour un échantillon soumis à la rotation [B.65]. Cette théorie utilise la diffusion de surface induite par le bombardement ionique et le flux visqueux pour contrebalancer la tension de surface négative. Ceci traduit la dépendance du rendement de pulvérisation de la courbure locale de la surface. Ce dernier est responsable pour le développement de la rugosité [B.40, B.66, B.67]. L'incidence du faisceau primaire ne se fait plus d'un seul côté, mais est distribuée de manière homogène sur tous les angles. Ainsi l'érosion devient homogène sur toute la surface et le développement de la rugosité est diminué. Ce comportement est prédit par l'équation. Suivant la valeur des paramètres, plusieurs régimes peuvent être distingués : la rugosité de la surface ne se développe pas du tout ou peut être ralentie par la rotation de l'échantillon. Pour d'autres valeurs, la rotation ne peut pas empêcher le développement de la rugosité.

B.3. Techniques réduisant la rugosité

B.3.1. Les portes-échantillons tournant

Une solution possible pour empêcher ou diminuer la formation de rugosité au fond des cratères est la rotation de l'échantillon (voir sous A.2.1). L'utilité de cette technique a été montrée à plusieurs reprises [B.30, B.39, B.68-B.70], par contre le développement de rugosité n'est pas systématiquement supprimé [B.71, B.72].

La rotation de l'échantillon a été introduite en premier par Zalar [B.29] pour la spectroscopie Auger. Cette technique connaît les mêmes problèmes que la technique SIMS [B.73, B.74]. L'introduction dans le domaine du SIMS s'est fait quelques années plus tard [B.30] avant d'être retenue comme option par des constructeurs d'appareils [B.69, B.70]. Au départ les défis techniques étaient assez importants et la vitesse de rotation n'augmentait que lentement (0,57 tours/min en 1990 [B.30], 3 tours/min en 1996 [B.31], 10 tours/min en 1999 [B.35] et 20 tours/min en 2001 [B.36]). Comme le signal de chaque masse doit être suivi au moins pendant un tour complet afin de pouvoir calculer l'intensité moyenne, la vitesse d'érosion, respectivement la résolution en profondeur, dépend directement de cette vitesse. L'alignement de l'axe de rotation avec la lentille d'immersion du spectromètre est délicat [B.35]. Si l'axe de rotation n'est pas aligné avec l'axe optique du spectromètre, la zone analysée change cycliquement. Ceci est bien visible sur les figures 0.17 et 0.18 provenant d'un calcul simple de géométrie. Comme ces zones sont généralement assez petites (entre 22 μm et 100 μm sur la CMS), l'ajustement de l'axe de rotation doit se faire avec une très bonne précision (Fig. 0.17 et Fig. 0.18). Sur les figures le balayage est supposé être centré sur la zone analysée.

L'effet de la rotation de l'échantillon sur la diminution de la rugosité au fond des cratères est décrit théoriquement par Bradley et Cirlin [B.75] (voir A.2.2). Par contre le gain apporté par cette technique est limité car les effets de mixage et de redistribution atomique persistent.

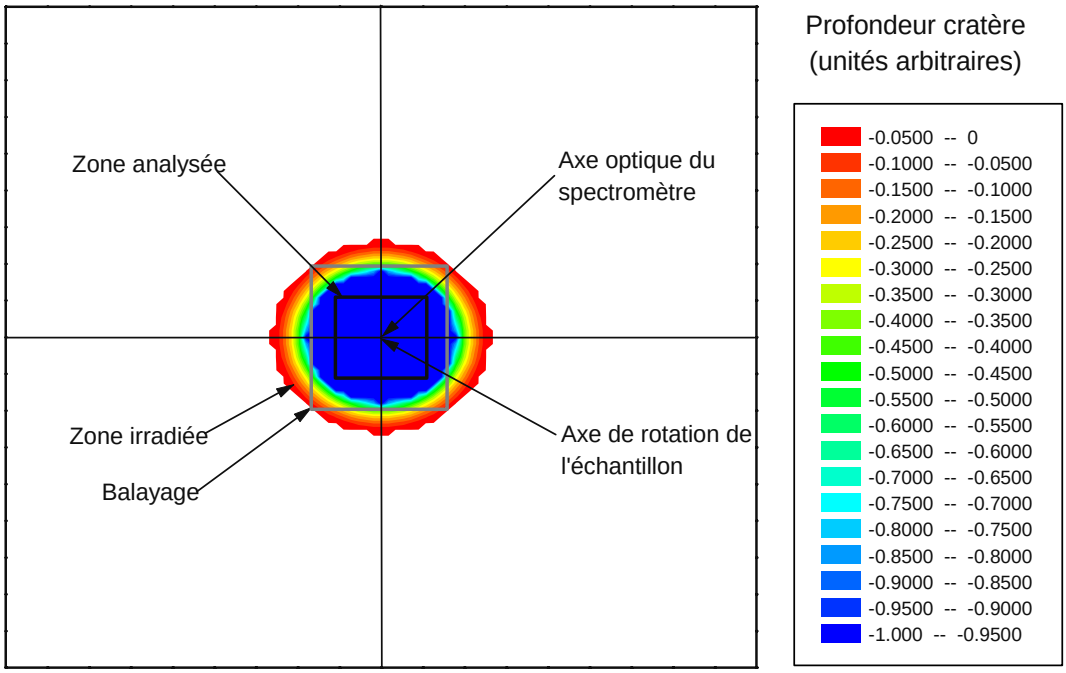


Fig. O.17 : Forme du cratère dans le cas où la zone analysée, l'axe de rotation de l'échantillon et l'axe optique du spectromètre de masse sont superposés. Le balayage rectangulaire est centré sur la zone analysée.

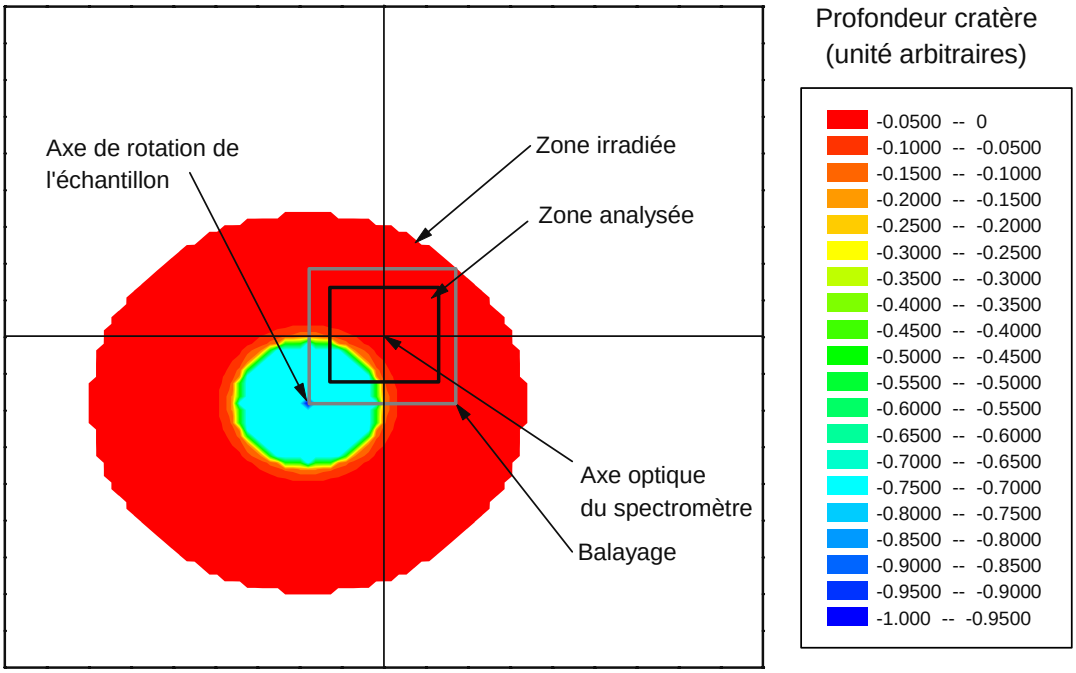


Fig. O.18: Forme du cratère dans le cas où la zone analysée et l'axe du spectromètre de masse ne sont pas centrés sur l'axe de rotation de l'échantillon. Le balayage rectangulaire est centré sur la zone analysée.

B.3.2. Le canon ionique à basse énergie

Une amélioration notable de la résolution en profondeur ne peut être obtenue qu'en diminuant l'énergie d'impact des ions primaires sur l'échantillon. De cette manière, la profondeur de pénétration des ions est diminuée et la zone perturbée devient moins profonde. Ceci peut être réalisé en utilisant une source intégrée dans une colonne flottante [B.76-B.78]. L'impact à faible énergie devient possible en portant la source à un potentiel légèrement supérieur (ions primaires positifs), ou inférieur (ions primaires négatifs) que l'échantillon. Pour garder une bonne focalisation, les ions sont portés à une énergie plus élevée lors de leur parcours à l'intérieur des éléments électrostatiques de la colonne.

Dans le cas de la CMS, la diminution de l'énergie d'impact entraîne une déviation plus importante des ions primaires dans le champ d'extraction des ions secondaires. Par conséquence, en dessous d'une énergie primaire seuil, le positionnement du faisceau primaire devient impossible. Ainsi on est amené à baisser la tension d'extraction, ce qui conduit à une diminution de la transmission du spectromètre et donc à une perte en sensibilité.

L'intérêt de cette technique a été démontré dans de nombreux cas [B.79-B.84]. Par contre le bombardement à faible énergie peut également induire la formation de rugosité au fond des cratères [B.3-B.5, B.36].

B.3.3. Le bombardement à clusters ioniques

B.3.3.1. Introduction

Une autre solution peut être apportée par le bombardement par clusters ioniques. Une grande attention lui a été attribuée dernièrement dans les domaines de la pulvérisation et des interactions ion incident – atomes de la cible [B.85]. Les études se répartissent sur des clusters Au_n [B.86-B.89], Ar_n [B.90-B.93], C_n [B.94-B.100], C_nCs [B.101, B.102], Cu_n [B.103] et F_n [B.104]. De nombreuses simulations et expériences ont pu montrer les avantages de cette technique. Ainsi l'impact du cluster composé de N atomes sur la cible ne se comporte pas comme celui d'un cluster d'énergie E_p, mais comme celui de N atomes d'énergie E_p/N. L'énergie des clusters est assez

élevée pour assurer un bon contrôle du faisceau et les impacts se produisent avec une énergie nettement en dessous du keV / atome.

B.3.3.2. Profondeur de pénétration et résolution en profondeur

Les clusters ioniques présentent des interactions ions primaires - atomes de la cible différentes de celles des ions monoatomiques. Des profondeurs de pénétrations inférieures à celles des ions monoatomiques peuvent en résulter (Fig. O.19), et par conséquent également une meilleure résolution en profondeur (Fig. O.20). Les données pour les ions monoatomiques ont été obtenues par des simulations par TRIM-2003 [B.105-B.107] et ceux des clusters ont été prises dans différents articles.

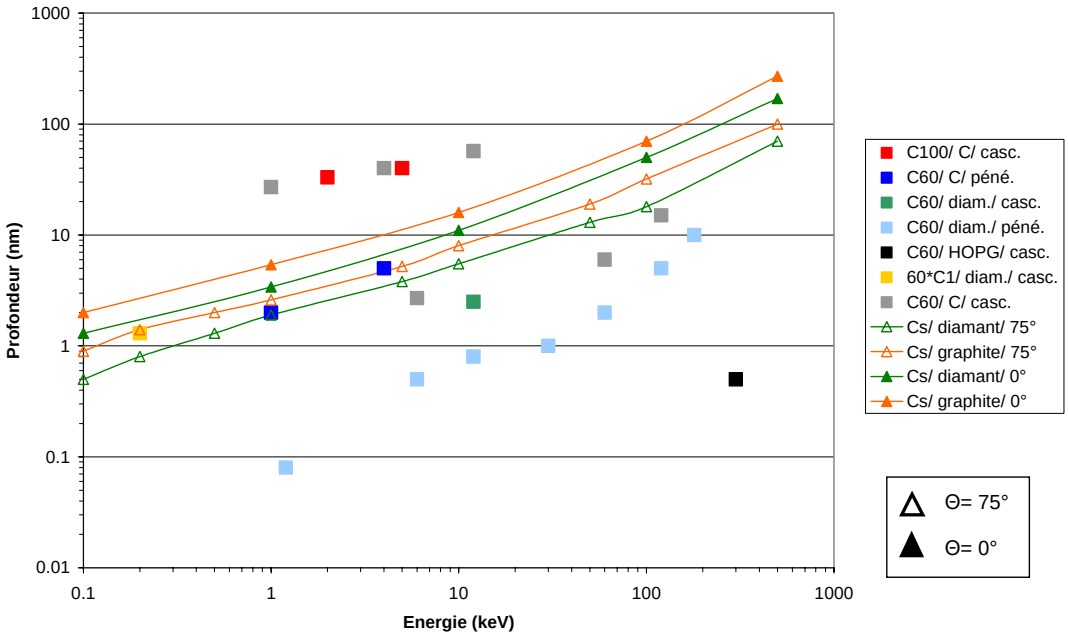


Fig. O.19 : Profondeur de pénétration / de la cascade en fonction de l'énergie d'impact

Pour une même énergie d'impact par atome, la profondeur de pénétration peut être plus importante pour un cluster avec N atomes que pour N ions monoatomiques : l'irradiation dépose l'énergie à une densité élevée proche de la surface: Les premiers atomes du cluster creusent un chemin et ceux qui suivent peuvent pénétrer dans l'échantillon sans perte significative d'énergie [B.98]. Ceci est vérifié pour des clusters à une énergie assez élevée par atome du cluster (quelques keV) [B.89].

Des simulations pour des fullerènes ont montré que la profondeur de pénétration ne dépend pas de la taille du cluster [B.108], mais qu'elle dépend

de l'élément constituant le cluster. Pour une même énergie par atome, les clusters d'atomes lourds pénètrent plus profondément dans la cible que des clusters d'atomes légers. Des études sur l'interaction des clusters avec la cible ont révélé que le rapport profondeur du volume contenant les défauts / profondeur de pénétration dépend des atomes constituant le cluster. Ainsi les atomes d'or se retrouvent en dessous de ce volume et les atomes de carbone se retrouvent dans ce volume [B.109]. La forme de ce volume peut également dépendre de l'énergie d'impact du cluster. Ainsi pour un C_{60} avec une énergie inférieure à 1 keV/atome, le volume d'interaction est de forme hémisphérique et devient cylindrique pour une énergie supérieure à 2 keV/atome [B.110].

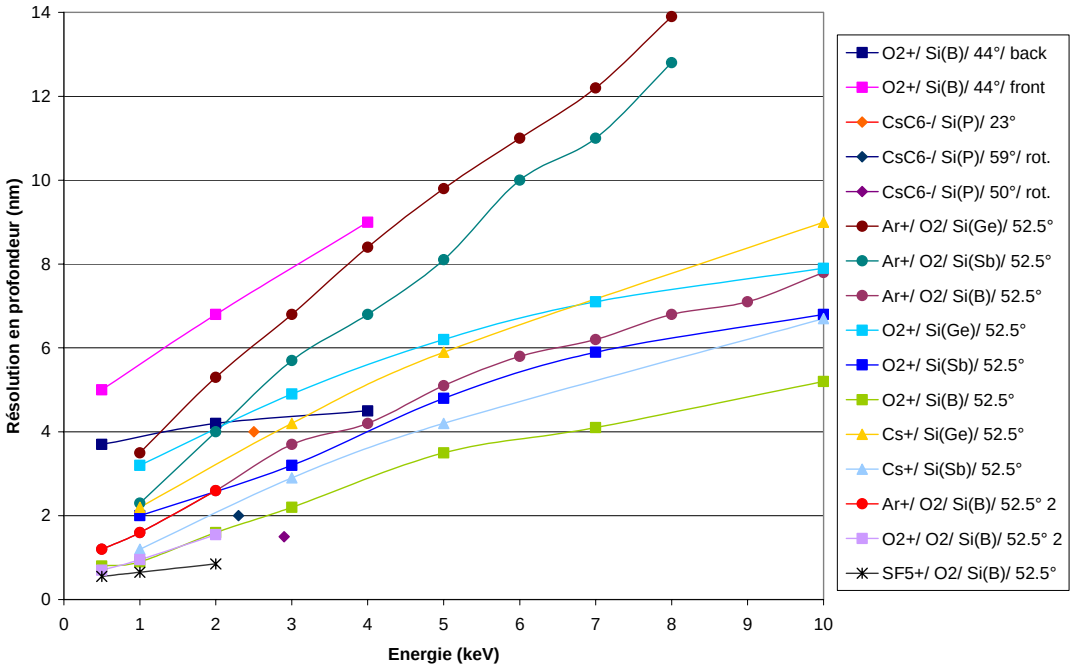


Fig. 0.20: Evolution de la résolution en profondeur en fonction de l'énergie d'impact

Des études récentes ont révélé que la profondeur de pénétration dépend beaucoup de l'énergie d'impact par atome du cluster incident. Ainsi le bombardement Au_n avec n=1-65600 et une énergie d'impact de 20 keV par cluster conduit une profondeur de pénétration qui sature à 1 nm. La plupart de la matière pulvérisée provient de micro-explosions incitées par densité élevée en énergie déposée proche de la surface [B.111]. Par contre le bombardement par cluster Au_n avec une énergie de 10 keV à 100 keV par atome du cluster conduit à des profondeurs de pénétrations plus profondes. Les premiers atomes du cluster repoussent les atomes de la cible et ainsi ceux

qui suivent peuvent avancer à des profondeurs plus importantes que des ions monoatomiques de même énergie [B.89].

B.3.3.3. Formes des cratères

L'impact d'un cluster n'est pas seulement caractérisé par les cascades qu'il produit, mais également par le cratère qui se forme sur la surface. Dans un premier temps, l'impact du cluster induit un mouvement radial des atomes de la cible et conduit à une onde de pression de même symétrie. Dans un deuxième temps la surface de la cible casse la symétrie radiale et le mouvement des particules est dirigé vers l'extérieur. Ceci conduit à l'éjection d'atomes et la formation du cratère [B.87]. Pour des fullerènes, le diamètre d'un cratère se situe typiquement entre 10 nm et 100 mm suivant la taille et l'énergie du cluster. Pour une taille de cluster donnée, le diamètre augmente jusqu'à une certaine énergie. Cette énergie une fois dépassée, le diamètre du cratère diminue de nouveau [B.113]. La profondeur peut se situer autour de 0,3 nm (4 keV C_{60}) [B.108], ou 0,8 nm (150 keV Ar_{100}) [B.114].

Des simulations avec des clusters Cu_n montrent que la forme du cratère est aplatie pour des faibles énergies et devient hémisphérique pour des énergies plus importantes [B.103].

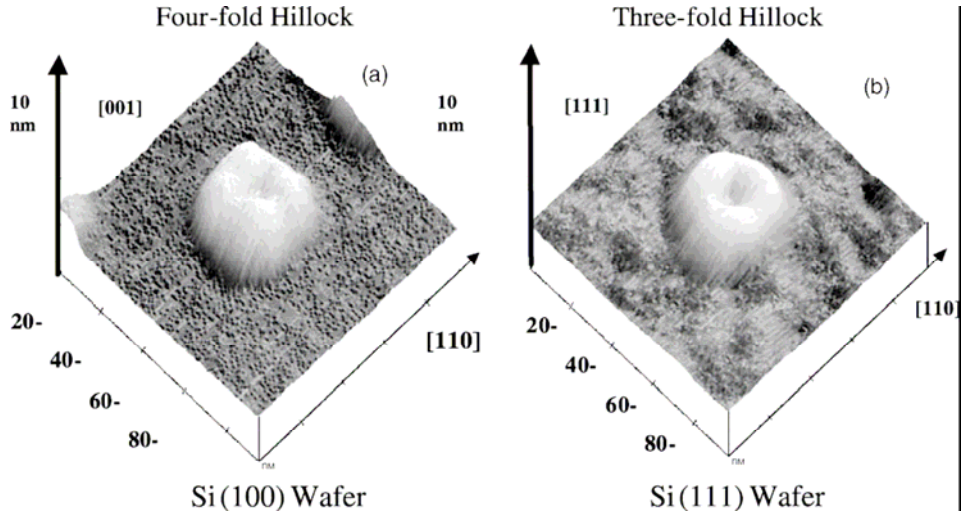


Fig. 0.21: Images AFM de petits plateaux formés suite à l'impact de clusters Ar_n sur une surface Si(100) et sur une surface Si(111) [B.112].

Même si les clusters augmentent la rugosité au niveau microscopique, ils diminuent la rugosité à une échelle mésoscopique (Fig. 0.21 et Fig. 0.22)

[B.115-B.118]. Ainsi ils induisent sur une surface inclinée un flux de matière vers les régions les plus basses [B.90]. Récemment des profils en profondeur sur un échantillon multicouches Ni :Cr ont été obtenus avec une bonne résolution en profondeur avec le bombardement par des clusters C_{60}^{+}. Le mixage atomique était faible et le fond du cratère restait lisse [B.119].

B.3.3.4. Le rendement de pulvérisation et particules émises

Un autre avantage des clusters constitue leur rendement de pulvérisation élevé. La densité élevée de l'irradiation provoque une superposition des cascades des atomes et entraîne un grand nombre de collisions entre ces atomes. Le transfert de l'énergie cinétique vers les atomes de la cible est efficace. Le résultat est une augmentation non-linéaire du rendement de pulvérisation par rapport à celui des ions monoatomiques [B.98]. Cette augmentation pourrait être due à une superposition des cascades qui induit une baisse de l'énergie de surface [B.120]. Cette baisse entraîne en même temps une diminution du seuil de l'énergie de pulvérisation.

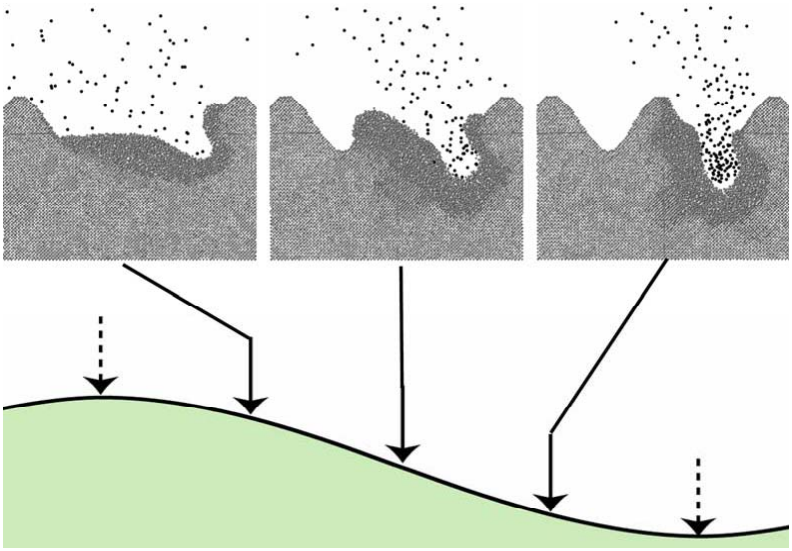


Fig. 0.22: Evolution de la rugosité en fonction du point d'impact sur une surface ondulée [B.116]

Des rendements des clusters Au_n, avec n compris entre 2 et 13 [B.86], sont situés entre un demi-ordre de grandeur et presque deux ordres au-dessus de ceux de Cs obtenus par TRIM-2003 (Fig. 0.23). Des résultats semblables avec des clusters F_n ont permis de conclure que le rendement de pulvérisation varie proportionnellement à N pour des ions monoatomiques et devient proportionnel

à $N^{4/3}$ pour des clusters [B.121]. Pour le moment aucun résultat sur le rendement de pulvérisation est disponible pour des fullerènes.

Les résultats précédents ont été obtenus pour des clusters incidents suivant la normale à la surface. Si la direction d'incidence des clusters comporte un angle θ avec la normale à la surface, le rendement de pulvérisation augmente et présente ainsi un comportement analogue à celui des ions monoatomiques. Medvedeva et al. [B.122] ont trouvé qu'en passant de θ=0° à θ=45°, le rendement de pulvérisation passe de 1,2 à 3,0 atomes/ion pour Al, de 1,2 à 5,3 atomes/ion pour Au, de 3,3 à 10 atomes/cluster pour Al_2, et de 4,2 à 74 atomes/cluster pour Au_2. Par contre l'angle, suivant lequel les particules secondaires sont éjectées, est élargi car la destruction de la surface est plus importante que pour des ions monoatomiques [B.123]. A ce niveau les deux types de sources présentent alors un comportement semblable.

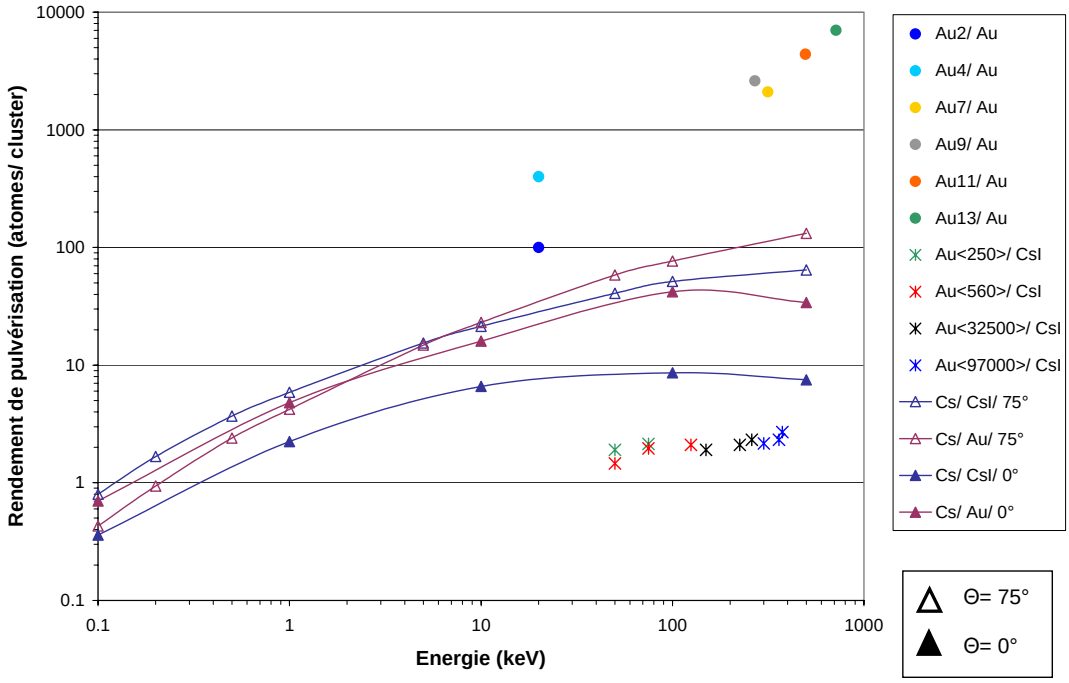


Fig. O.23: Rendement de pulvérisation par cluster en fonction de l'énergie d'impact du cluster

En parallèle avec le rendement de pulvérisation, il y a également la taille des particules émises qui augmente. Si, pour des ions primaires monoatomiques, les ions secondaires sont surtout monoatomiques, la proportion des clusters secondaires augmente si l'échantillon est bombardé avec des clusters ioniques.

La taille moyenne des clusters secondaires augmente avec la taille des clusters primaires [B.124-B.126]. Des clusters primaires Au_n sur différentes cibles se retrouvent en exemple à la Fig. 0.24. Une augmentation de la proportion des clusters secondaires à taille plus importante est également observée lors du passage d'une source de clusters d'atomes légers comme Al à une source de clusters d'atomes lourds comme par exemple Au [B.127]. De ce point de vue, l'utilisation de clusters à atomes légers est plus favorable.

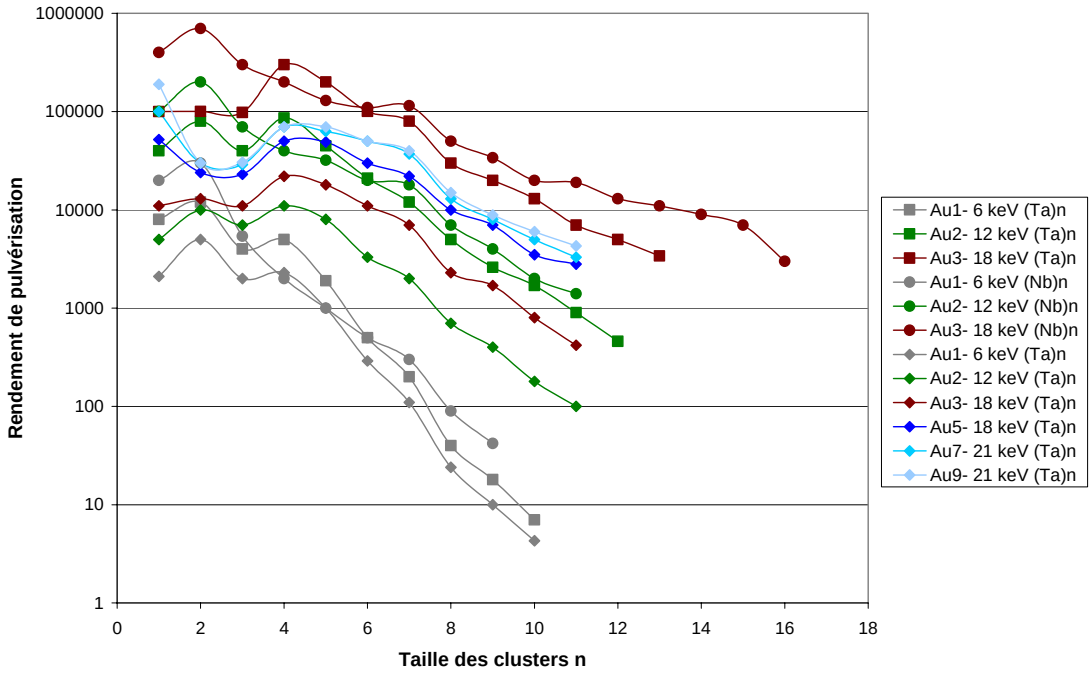


Fig. 0.24: Evolution du rendement de pulvérisation des clusters éjectés en fonction de leur taille

Un autre avantage du bombardement par clusters concerne explicitement son application en SIMS et est lié aux problèmes de charges à la surface de la cible pour des matériaux isolants. Dans le cas des ions monoatomiques, chaque atome apporte une charge à la surface de la cible, alors que chaque cluster comporte un grand nombre d'atomes mais seulement une charge. En conséquence le nombre de charges par atome incident est diminué. Nous avons constaté sur la CMS que la pulvérisation avec un faisceau de Ga^+ en présence d'un dépôt de Cs neutre permet une évacuation partielle des charges de la surface. Un courant d'électrons plus faible peut être utilisé ce qui facilite l'analyse des isolants. Ainsi le bombardement par des clusters en présence de Cs neutre devrait réduire davantage ce problème et pourrait même permettre

de réaliser dans certains cas l'analyse des isolants sans compenser les charges et garantir une meilleure stabilité du faisceau sur la surface de l'échantillon.

B.3.3.5. Désorption de molécules et analyse de fragments moléculaires

A part leurs propriétés intéressantes concernant la résolution en profondeur, des expériences démontrent depuis un certain temps les avantages du bombardement par clusters pour désorber des molécules organiques [B.94, B.95, B.128-B.132]. Entre temps, des expériences ont montré que le rendement de désorption augmente avec la taille des clusters [B.101]. Ce résultat a été confirmé par une simulation. En même temps les auteurs de l'article trouvent que le rendement de désorption varie de la même manière avec l'énergie d'impact par atome. [B.97]. La simulation leur a permis de relier ce phénomène à des ondes acoustiques qui sont induites par l'impact du cluster et qui se propagent à la surface de la cible. Ainsi cette nouvelle technique peut être utilisée pour désorber des molécules organiques entières ou des séquences de polymères en ToF.

Plus récemment le bombardement à clusters ioniques a été utilisé pour effectuer des analyses SIMS de fragments moléculaires sur des échantillons organiques. Il s'agit en particulier de l'analyse par imagerie de copolymères [B.133, B.134], de profils en profondeur dans un polymère modèle [B.135] et de l'analyse d'un film mince de polymères sur de l'argent [B.136].

B.3.3.6. Les différents types de sources

Les sources peuvent être classées dans trois catégories : les sources de fullerènes et de clusters de carbone, les sources de clusters métalliques et les sources de clusters de gaz condensé.

Les sources de fullerènes fonctionnent toutes selon le même principe. Une poudre contenant C_{60}, C_{70} ou C_{84} est chauffée pour évaporer du C_n, avec n étant égal à 60 , 70 ou 84. La poudre peut être collée sur un substrat tournant [B.137] ou stationnaire [B.138] pour être chauffée par un laser pulsé. On obtient ainsi directement des clusters partiellement ionisés. Une autre méthode est de chauffer la poudre de fullerènes jusqu'à évaporation et de les ioniser par bombardement d'électrons [B.96, B.110]. Toutes ces sources

fournissent des clusters chargés positivement. Des clusters chargés négativement peuvent être obtenus en bombardant de la poudre de fullerènes par un faisceau de Cs^+ [B.139] ou en évaporant la poudre dans un capillaire à température élevée [B.140]. Dans le dernier cas le processus d'ionisation n'est pas encore compris.

Des clusters C_n^- et CsC_n^- sont obtenus en bombardant du graphite par un faisceau de Cs^+ [B.101]. Ces clusters sont assez petits et n est inférieur à 10. Des clusters C_n^- sont également obtenus par bombardement de graphite par les produits de fission de ^{252}Cf [B.99].

Des clusters métalliques peuvent être produits par deux types de sources. Le premier type fournit des clusters chargés positivement. Une pointe creuse contient le métal liquéfié et des clusters de taille variable sont extraits par un champ électrique [B.141]. Ce type de source produit des faisceaux de clusters Au_n^+, Cu_n^+, B_n^+, Bi_n^+ et Zn_n^+ avec de bonnes propriétés pour la focalisation. Des clusters chargés négativement sont obtenus à partir d'une cible métallique qui est bombardée par un faisceau de Cs^+ [B.124, B.127]. Les clusters obtenus normalement sont Au_n^-, Al_n^- et Si_n^-.

Le dernier type de source crée des clusters de gaz condensé. Un gaz (Ar, N_2, O_2) est injecté sous pression élevée à travers une buse dans une chambre sous vide. La décharge brutale des gaz produit des clusters. Les clusters sont ionisés par bombardement d'électrons [B.92, B.114]. Cette source présente le désavantage que la taille des clusters connaît une large distribution et que le rendement d'ionisation est faible. Ainsi pour des clusters d'une taille donnée, un courant acceptable est seulement possible si des quantités importantes de gaz sont injectées. Pour garder un vide suffisant, des pompes turbomoléculaires à débit élevé sont nécessaires [B.142].

Tout récemment des auteurs ont également décrit une source qui utilise une busse d'une imprimante à jet d'encre pour créer des clusters ioniques à partir de complexes métalliques (Fig. 0.25) [B.143].

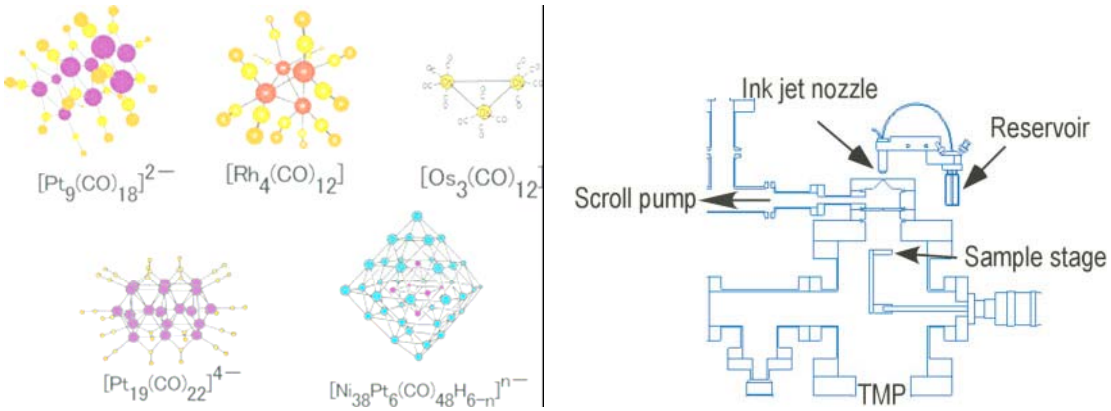


Fig. 0.25: A gauche : Complexes métalliques pour le bombardement à cluster ioniques. A droite : schéma d'une source à cluster ionique utilisant une buse d'imprimante à jet d'encre [B.143].

B.4. Conclusions

Les sources à clusters présentent plusieurs avantages. Elles permettent de travailler avec des énergies d'impact par atome plus faibles que pour des sources monoatomiques tout en gardant une bonne stabilité du faisceau tout en améliorant la résolution en profondeur. La source C_{60} présente les avantages d'une bonne stabilité et d'une profondeur de pénétration peu importante, ce qui la rend compétitive pour une installation sur la machine CMS. Pour les applications d'imagerie ionique ce sont les sources à clusters métalliques qui sont le plus intéressant à cause de leur focalisation aisée.

B.5. Références bibliographiques

[B.1] F. A. Stevie, P. M. Kahora, D. S. Simons, P. Chi, J. Vac. Sci. Technol. A, 6(1) (1988) 76

[B.2] J. J. Vajo, R. E. Doty, E.-H. Cirlin, J. Vac. Sci. Technol. A, 14(5) (1996) 2709

[B.3] C. M. Ng, A. T. S. Wee, C. H. A. Huan, A.See, J. Vac. Sci. Technol. B, 19(3) (2001) 829

[B.4] P. A. W. van der Heide, J. Bennett, Appl. Surf. Sci., 203-204 (2003) 306-309

[B.5] Y. Kataoka, M. Shigeno, Y. Tada, K. Yamazaki, M. Kase, Fujitsu Sci. Tech. J., 38(1) (2002) 69

[B.6] E. Chason, T. M. Mayer, Appl. Phys. Lett., 62(4) (1993) 363

[B.7] D. Bhattacharyya, A. K. Poswal, M. Senthilkumar, P. V. Satyam, A. K. Balamurugan, A. K. Tyagi, N. C. Das, Appl. Surf. Sci., 214 (2003) 259-271

[B.8] T. M. Mayer, E. Chason, A. J. Howard, J. Appl. Phys., 76(3) (1994) 1633

[B.9] S. W. MacLaren, J. E. Baker, N. L. Finnegan, C. M. Loxton, J. Vac. Sci. Technol. A, 10(3) (1992) 468

[B.10] J. J. Vajo, R. E. Doty, E.-H. Cirlin, J. Vac. Sci. Technol. A, 14(5) (1996) 2709

[B.11] J. Erlebacher, M. J. Aziz, E. Chason, M. B. Sinclair, J. A. Floro, J. Vac. Sci. Technol. A, 18(1) (2000) 115

[B.12] E. Chason, J. Erlebacher, M. J. Aziz, J. A. Floro, M. B. Sinclair, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 178 (2001) 55

[B.13] T. K. Chini, M. K. Sanyal, S. R. Bhattacharyya, Phys. Rev. B, 66 (2002) 153404

[B.14] S. Hazra, T. K. Chini, M. K. Sanyal, J. Grenzer, U. Pietsch, Phys. Rev. B, 70 (2004) 121307

[B.15] C. C. Umbach, R. L. Headrick, K.-C. Chang, Phys. Rev. Lett., 87(24) (2001) 246104

[B.16] D. M. Smilgies, P. J. Eng, E. Landemark, M. Nielsen, Surf. Sci. Lett., 377-379 (1997) 1038

[B.17] V. N. Popok, S. V. Prasalovich, Vacuum, 76 (2004) 265-272

[B.18] F. A. Stevie, P. M. Kahora, D. S. Simons, P. Chi, J. Vac. Sci. Technol. A, 6(1) (1988) 76

[B.19] K. J. Kim, D. W. Moon, Appl. Phys. Lett., 60(10) (1992) 1178

[B.20] D. Bhattacharyya, A. K. Poswal, M. Senthilkumar, P. V. Satyam, A. K. Balamurugan, A. K. Tyagi, N. C. Das, Appl. Surf. Sci., 214 (2003) 259-271

[B.21] B. Fares, B. Gautier, N. Baboux, G. Prudon, P. Holliger, J. C. Dupuy, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 678-683

[B.22] Y. Kataoka, K. Yamazaki, M. Shigeno, Y. Tada, K. Wittmaack, Appl. Surf. Sci., 203-204 (2003) 43-47

[B.23] P. A. W. van der Heide, M. S. Lim, S. S. Perry, J. Bennett, Appl. Surf. Sci., 203-204 (2003) 156-159

[B.24] P. A. W. van der Heide, J. Bennett, Appl. Surf. Sci., 203-204 (2003) 306-309

[B.25] H.-I. Lee, H. K. Kim, K. J. Kim, D. W. Moon, H. K. Shon, H. C. Shin, H. J. Kang, Surf. Interface Anal., 36 (2004) 259-263

[B.26] N. Veisfeld, J. D. Geller, J. Vac. Sci. Technol. A, 6(3) (1988) 2077

[B.27] M. Menyhard, Micron, 30 (1999) 255

[B.28] S. W. MacLaren, J. E. Baker, N. L. Finnegan, C. M. Loxton, J. Vac. Sci. Technol. A, 10(3) (1992) 468

[B.29] A. Zalar, Thin Solid Films, 124 (1985) 223

[B.30] E. H. Cirlin, J. J. Vajo, T. C. Hasenberg, R. J. Hauenstein, J. Vac. Sci. Technol. A, 8(6) (1990) 4101

[B.31] D. E. Sykes, A. Chew, J. Hems, K. Stribles, Appl. Surf. Sci. 100/101 (1996) 77-83

[B.32] F. A. Stevie, J. L. Moore, S. M. Merchant, C. A. Bollinger, E. A. Dein, J. Vac. Sci. Technol. A, 12(4) (1994) 2363

[B.33] F. A. Stevie, J. L. Moore, Surf. Interface Anal., 18 (1992) 147

[B.34] S. J. Guilfoyle, A. Chew, N. E. Moiseiwitsch, D. E. Sykes, M. Petty, J. Phys.: Condens. Matter, 10 (1998) 1699

[B.35] J. G. M. van Berkum, SIMS XII, (1999) 55

[B.36] C. M. Ng, A. T. S. Wee, C. H. A. Huan, A. See, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 179 (2001) 557

[B.37] L. Vincent, T. Sauvage, S. Houdayer, C. Tessier, S. Gautrot, O. Kaïtasov, J. Chaumont, M. Vayer, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 207 (2003) 339-344

[B.38] Y. Gao, I. Ardelean, D. Renard, B. Rose, Appl. Surf. Sci., 50 (1991) 131

[B.39] R. Liu, A. T. S. Wee, D. H. Shen, H. Takenaka, Surf. Interface Anal., 36 (2004) 172-176

[B.40] R. M. Bradley, J. M. E. Harper, J. Vac. Sci. Technol. A, 6(4) (1988) 2390

[B.41] W. W. Mullins, J. Appl. Phys., 28(3) (1957) 333

[B.42] W. W. Mullins, J. Appl. Phys., 30(1) (1959) 77

[B.43] R. Cuerno, A.-L. Barabasi, Phys. Rev. Lett., 74(23) (1995) 4746

[B.44] M. A. Makeev, A.-L. Barabasi, Appl. Phys. Lett., 71(19) (1997) 2800

[B.45] M. A. Makeev, A.-L. Barabasi, Appl. Phys. Lett., 72(8) (1998) 906

[B.46] M. A. Makeev, R. Cuerno, A.-L. Barabasi, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 197 (2002) 185-227

[B.47] J. Erlebacher, M. J. Aziz, E. Chason, M. B. Sinclair, J. A. Floro, J. Vac. Sci. Technol. A, 18(1) (2000) 115

[B.48] S. Rusponi, G. Costantini, C. Boragno, U. Valbusa, Phys. Rev. Lett., 81(13) (1998) 2735

[B.49] Elliott A. Eklund, R. Bruinsma, J. Rudnick, R. Stanley Williams, Phys. Rev. Lett., 67(13) (1991) 1759

[B.50] J. Erlebacher, M. J. Aziz, E. Chason, M. B. Sinclair, J. A. Floro, Phys. Rev. Lett., 82(11) (1999) 2330

[B.51] M. Kardar, G. Parisi, Y.-C. Zhang, Phys. Rev. Lett., 56(9) (1986) 889

[B.52] S. Park, B. Kahng, H. Jeong, A.-L. Barabasi, Phys. Rev. Lett., 83(17) (1999) 3486

[B.53] V. Yakhot, Phys. Rev. A, 24(1) (1981) 642

[B.54] F. Hayot, C. Jayaprakash, Ch. Josserand, Phys. Rev. E, 47(02) (1993) 911

[B.55] K. Sneppen, J. Krug, M. H. Jensen, C. Jayaprakash, T. Bohr, Phys. Rev. A, 46(12) (1992) R7351

[B.56] V. S. L'vov, I. Procaccia, Phys. Rev. Lett., 69(24) (1992) 3543

[B.57] C. C. Chow, T. Hwa, Physica D, 84 (1995) 494-512

[B.58] I. Procaccia, M. H. Jensen, V. S. L'vov, K. Sneppen, R. Zeitak, Phys. Rev. A, 46(06) (1992) 3220

[B.59] C. Jayaprakash, F. Hayot, R. Pandit, Phys. Rev. Lett., 71(1) (1993) 12

[B.60] Jayaprakash, Hayot, Pandit, Phys. Rev. Lett., 72(02) (1994) 308

[B.61] M. Rost, J. Krug, Phys. Rev. Lett., 75(21) (1995) 3894

[B.62] L. Golubovic, R. Bruinsma, Phys. Rev. Lett., 66(03) (1991) 321

[B.63] L. Golubovic, R. Bruinsma, Phys. Rev. Lett., 67(19) (1991) 2747

[B.64] R. Cuerno, K. B. Lauritsen, Phys. Rev. E, 52(05) (1995) 4853

[B.65] R. M. Bradley, E.-H. Cirlin, Appl. Phys. Lett., 68(26) (1996) 3722

[B.66] R. M. Bradley, J. M. E. Harper, J. Vac. Sci. Technol. A, 6(4) (1988) 2390

[B.67] T. M. Mayer, E. Chason, A. J. Howard, J. Appl. Phys., 76(3) (1994) 1633

[B.68] K. L. Yeo, A. T. S. Wee, R. Liu, C. M. Ng, A. See, Surf. Interface Anal., 33 (2002) 373

[B.69] R. Loesing, M. Schuhmacher, M. S. Phillips, G. Huryanov, D. P. Griffis, SIMS XII, (1999) 581

[B.70] A. Chew, D. E. Sykes, S. J. Mullock, C. A. Corlett, SIMS IX, (1993) 302

[B.71] E.-H. Cirlin, J. J. Vajo, R. E. Doty, T. C. Hasenberg, J. Vac. Sci. Technol. A, 9(3) (1991) 1395

[B.72] E.-H. Cirlin, J. J. Vajo, T. C. Hasenberg, J. Vac. Sci. Technol. B, 12(1) (1994) 269

[B.73] N. Veisfeld, J. D. Geller, J. Vac. Sci. Technol. A, 6(3) (1988) 2077

[B.74] M. Menyhard, Micron, 30 (1999) 255

[B.75] R. M. Bradley, E.-H. Cirlin, Appl. Phys. Lett., 68(26) (1996) 3722

[B.76] M. G. Dowsett, N. S. Smith, R. Bridgeland, D. Richards, A. C. Lovejoy, P. Pedrick, SIMS X, (1995) 367

[B.77] T. Matsutani, K. Iwamoto, T. Nagatomi, Y. Kimura, Y. Takai, R. Shimizu, R. Aihara, Y. Sakuma, J. Vac. Soc. Jpn., 43(12) (2000) 12

[B.78] T. Matsutani, K. Iwamoto, T. Nagatomi, Y. Kimura, Y. Takai, Jpn. J. Appl. Phys., 40 (2001) L481

[B.79] C. M. Ng, A. T. S. Wee, C. H. A. Huan, C. S. Ho, N. Yakovlev, A. See, Surf. Interface Anal., 33 (2002) 735

[B.80] F. Laugier, J. M. Hartmann, H. Moriceau, P. Holliger, R. Truche, J. C. Dupuy, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 668-672

[B.81] P. Holleger, F. Laugier, J. C. Dupuy, Surf. Interface Anal., 34 (2002) 472-476

[B.82] E. De Chambost, B. Boyer, B. Rasser, M. Schuhmacher, SIMS XII, (1999) 533

[B.83] M. Barozzi, D. Guibertoni, M. Anderle, M. Bersani, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 632-635

[B.84] M. Bersani, D. Guibertoni, M. Barozzi, E. Elacobe, L. Vanzetti, M. Anderle, P. Lazzeri, B. Crivelli, F. Zanderigo, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 281-284

[B.85] Y. Le Beyec, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 174 (1998) 101

[B.86] D. Jacquet, Y. Le Beyec, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 193 (2002) 227

[B.87] T. C. Colla, R. Aderjan, R. Kissel, H. M. Urbassek, Phys. Rev. B, 62(12) (2000) 8487

[B.88] S. Bouneau, S. Della-Negra, J. Depauw, D. Jacquet, Y. Le Beyec, J. P. Mouffron, A. Novikov, M. Pautrat, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 225 (2004) 579-589

[B.89] H. H. Andersen, A. Johansen, M. Olsen, V. Touboltsev, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 212 (2003) 56-62

[B.90] M. Moseler, O. Rattunde, J. Nordiek, H. Haberland, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 164-165 (2000) 522

[B.91] T. Seki, K. Tsumura, T. Aoki, J. Matsuo, G. Takaoka, I. Yamada, Materials Research Society Symposium Proceeding, (2001) 647

[B.92] D. B. Fenner, Y. Shao, J. Vac. Sci. Technol. A, 21(1) (2003) 47

[B.93] D. B. Fenner, Y. Shao, J. Appl. Phys., 95(10) (2004) 5408-5418

[B.94] R. P. Webb, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 228 (2005) 9-15

[B.95] R. Webb, M. Kerford, E. Ali, L. Knowles, K. Lee, J. Mistry, F. Whitefoot, Surf. Interface Anal., 31 (2001) 297

[B.96] T. Hattori, N. Hayashizaki, S. Matsui, H. Tomizawa, T. Yoshida, S. J. Gates, K. Sasa, S. Majima, K. Isokawa, T. Ito, M. Okamura, S. Yamada, Rev. Scient. Instrum., 71(2) (2000) 1049

[B.97] M. Kerford, R. P. Webb, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 180 (2001) 44

[B.98] T. Aoki, T. Seki, M. Tanomura, J. Matsuo, Z. Insepov, I. Yamada, Materials Research Society Symposium Proceeding, (1999) 81

[B.99] K. Boussofiane-Baudin, G. Bolbach, A. Brunelle, S. Della-Negra, P. Hakansson, Y. Le Beyec, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 88 (1994) 160

[B.100] Z. Postowa, B. Czerwinski, M. Szewczyk, E. J. Smiley, N. Winograd, B. J. Garrison, Anal. Chem., 75 (2003) 4402-4407

[B.101] G. Gillen, L. King, B. Freibaum, R. Lareau, J. Bennett, F. Chmara, J. Vac. Sci. Technol. A, 19(2) (2001) 568

[B.102] G. Gillen, A. Fahey, Appl. Surf. Sci., 203-204 (2003) 209-213

[B.103] R. Aderjan, H. M. Urbassek, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 164-165 (2000) 697

[B.104] T. Aoki, J. Matsuo, I. Yamada, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 180 (2001) 164

[B.105] J. P. Biersack, L. G. Haggmark, Nucl. Instrum. and Methods , 174 (1980) 257

[B.106] J. P. Biersack, W. Eckstein, Appl. Phys. A, 34 (1984) 73

[B.107] W. Eckstein, W. Möller, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 7/8 (1985) 727

[B.108] R. P. Webb, M. Kerford, M. Kappes, G. Brauchle, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 122 (1997) 318

[B.109] R. Webb, M. Kerford, A. Way, I. Wilson, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 153 (1999) 284

[B.110] T. Seki, T. Aoki, M. Tanomura, J. Matsuo, I. Yamada, Materials Chemistry and Physics, 54 (1998) 143

[B.111] E. Salonen, K. Nordlund, J. Keinonen, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 212 (2003) 286-290

[B.112] Z. Insepov, L. P. Allen, C. Santeufemio, K. S. Jones, I. Yamada, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 202 (2003) 261-268

[B.113] T. Seki, M. Tanomura, T. Aoki, J. Matsuo, I. Yamada, Materials Research Society

Symposium Proceeding, 504 (1998) 93

[B.114] T. Seki, T. Kaneko, D. Takeuchi, T. Aoki, J. Matsuo, Z. Insepov, I. Yamada, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 121 (1997) 498

[B.115] A. Nakai, T. Aoki, T. Seki, J. Matsuo, G. H. Takaoka, I. Yamada, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 206 (2003) 842-845

[B.116] T. Aoki, J. Matsuo, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 216 (2004) 185-190

[B.117] T. Seki, J. Matsuo, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 216 (2004) 191-195

[B.118] T. Muramoto, K. Itabasi, Y. Yamamura, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 228 (2005) 1-8

[B.119] S. Sun, C. Szakal, T. Roll, P. Mazarov, A. Wucher, N. Winograd, Surf. Interface Anal., 36 (2004) 1367-1372

[B.120] I. V. Veryovkin, S. F. Belykh, A. Adriaens, A. V. Zinovev, F. Adams, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 101-105

[B.121] T. Aoki, J. Matsuo, I. Yamada, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 180 (2001) 164

[B.122] M. Medvedeva, I. Wojciechowski, B. J. Garrison, Appl. Surf. Sci., 203-204 (2003)

[B.123] K. Yorizane, T. Muramoto, Y. Yamamura, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 153 (1999) 292

[B.124] S. F. Belykh, I. S. Bitensky, D. Mullajanov, U. Kh. Rasulev, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 129 (1997) 451

[B.125] S. N. Morozov, U. Kh. Rasulev, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 203 (2003) 192-197

[B.126] Sh. Akhunov, S. N. Morozov, U. Kh. Rasulev, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 203 (2002) 146-150

[B.127] S. F. Belykh, A. P. Kovarsky, V. V. Palitsin, A. Adriaens, F. Adams, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 209 (2001) 141

[B.128] A. D. Appelhans, J. Delmore, Anal. Chem., 61 (1989) 1087

[B.129] R. S. Taylor, C. L. Brummel, N. Winograd, B. J. Garrison, J. C. Vickerman, Chem. Phys. Lett., 233 (1995) 575-579

[B.130] K. S. S. Liu, C. W. Yong, B. J. Garrison, J. C. Vickerman, J. Phys. Chem. B, 103 (1999) 3195-3205

[B.131] B. J. Garrison, A. Delcorte, K. D. Krantzman, Acc. Chem. Res., 33 (2000) 69-77

[B.132] A. Delcorte, B. J. Garrison, J. Phys. Chem. B, 104 (2000) 6785-6800

[B.133] J. Xu, S. Ostrowski, A. G. Ewing, N. Winogad, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 159-163

[B.134] J. Xu, C. W. Szakal, S. E. Martin, B. R. Peterson, A. Wucher, N. Winograd, J. Am. Chem. Soc., 126 (2004) 3902-3909

[B.135] C. Szakal, S. Sun, A. Wucher, N. Winograd, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 183-185

[B.136] A. V. Walker, N. Winograd, Appl. Surf. Sci., 203-204 (2003) 198-200

[B.137] R. D. Beck, P. St John, M. M. Alvarez, F. Diederich, R. Whetten, J. Phys. Chem., 95(21) (1991) 8402

[B.138] G. Brauchle, S. Richard-Schneider, D. Illig, J. Rockenberger, R. D Beck, M. Kappes, Appl. Phys. Lett., 67(1) (1995) 52

[B.139] S. Chuanchen, G. Haibin, F. Dufei, Rev. Sci. Instrum., 65(4) (1994) 1405

[B.140] A. Bekkerman, B. Tsipinyuk, E. Kolodney, SIMS XII, (1999) 299

[B.141] M. Benguerba, A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, H. Joret, Y. Le Beyec, M. G. Blain, E. A. Schweikert, G. Ben Assayag, P. Sudraud, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 62 (1991) 8

[B.142] H. Haberland, communication privée

[B.143] T. Fujimoto, T. Mizota, H. Nonaka, A. Kurokawa, S. Ichimura, Surf. Interface Anal., 37 (2005) 164-166

Annexe C
Dépôt de césium neutre

C.1. Introduction

Le dépôt de césium neutre dans la CMS, est particulièrement important et intéressant pour faire varier le travail de sortie des électrons afin d'optimiser les conditions d'analyse. Ceci a été montré pour l'analyse des clusters secondaires MCs_x^+ et les ions secondaires négatifs M^- (voir chapitre 4) [C.1-C.4]. Cette annexe porte maintenant sur une étude bibliographique de l'adsorption du césium sur différentes surfaces et sur les différents phénomènes qui en résultent.

C.2. Isolation et propriétés

Le césium doit son nom à la lumière bleue qu'il émet lors de son excitation thermique. Le métal a une couleur dorée (Fig. 0.26). Il a été découvert par spectroscopie en 1860 dans l'eau minérale de Durkheim par Bunsen et Kirchhoff. Industriellement, l'élément est obtenu à partir de silicates hydratés comme la lépidolite et la pollucite. Le plus grand gisement est au Bernic Lake au Canada. Le césium est isolé par électrolyse à partir du cyanure de césium. La décomposition thermique de CsN_3 est utilisée pour obtenir du césium ultra pure. A part le mercure et le gallium, le césium est le troisième métal qui est liquide à température ambiante. Sa température de fusion est de 28,4°C. Il s'agit de l'élément chimique naturel le plus électropositif et par conséquent il s'agit de l'élément qui est le mieux adapté pour baisser le travail de sortie des électrons lors des expériences sur la CMS. Par contre sa manipulation présente quelques risques. Son caractère très électropositif le rend très réactif. En particulier les réactions avec l'eau froide ou avec de la glace à des températures supérieures à –116°C sont explosives. Les réactions avec

l'humidité de l'air et l'oxygène sont très vives. La réaction avec l'eau ou de la vapeur d'eau produit du H_2 explosif [C.5-C.8].



Fig. 0.26 : Ampoule avec du césium métallique [C.9].

C.3. Etudes sur le dépôt de métaux alcalins

Les travaux sur l'adsorption de métaux alcalins sur des métaux et sur des semi-conducteurs sont très nombreux. Le type d'interactions entre substrat et adatome dépend de la nature des deux parties. En général il est difficile de faire la différence entre l'adsorption atomique et le dépôt ionique. La seule différence entre les deux est le travail de sortie des électrons qui diminue plus vite pour le dépôt ionique que pour l'adsorption. Ceci traduit une différence dans la manière dont les atomes, respectivement les ions se placent sur la surface et les liaisons se créent [C.10].

C.3.1. Nature des liaisons

Le caractère ionique de la liaison entre atomes du substrat et adatome passe de la polarisation positive (pour Na) par une liaison non chargée (Si) vers une liaison polarisée négativement (Cl). Ainsi la densité électronique et le transfert de charge dépendent du caractère électronégatif ou électropositif de l'atome adsorbé. Lors de l'adsorption, la densité électronique entre adatome et substrat augmente (pour Na et Si). Un moment dipolaire se crée et fait varier le travail de sortie des électrons [C.11]. Ainsi la liaison est de type ionique si le niveau atomique se trouve au-dessus du niveau de Fermi, de type métallique-polaire si les deux se trouvent au même niveau et de type métallique si le niveau atomique se situe en dessous du niveau de Fermi [C.12]. Pour des taux

de couverture faibles, les interactions entre adatome et substrat proviennent de moments dipolaires. Si le taux de couverture augmente, les fonctions d'ondes se superposent et une structure de bande surfacique se forme. Elle a le caractère d'une bande s [C.11].

La liaison dans ces systèmes est ni covalente, ni ionique. Ce sont des liaisons partiellement ioniques [C.13]. Elles dépendent de paramètres peu connus comme la structure d'adsorption, la variation du coefficient d'adhésion, la réactivité de l'interface et la saturation du taux de couverture [C.14].

C.3.2. Les sites d'adsorption

Suivant le modèle de Langmuir, les atomes doivent s'adsorber dans les sites à coordinence élevée. Par contre, il est bien connu que l'adsorption peut également trouver lieu dans d'autres sites et que pour certains systèmes les sites d'adsorption peuvent changer en fonction des taux de couverture croissant [C.11, C.13]. Les atomes peuvent même s'adsorber par substitution et se mélanger avec les atomes du substrat [C.11]. Ainsi le sodium sur Al(111) était le premier système à faces compactes où l'adsorption par substitution a été observée. L'adsorption par substitution est le mécanisme le plus favorable pour tous les taux de couverture. A des taux de couverture élevés, un alliage surfacique se forme sur une profondeur de 4 monocouches [C.11].

Pour une interface Cs/GaAs(110) et des taux de couverture faibles, le césium se lie préférentiellement à l'arsenic. Pour des taux de couverture moyens, le nombre de liens césium – gallium augmente vite. A des taux de couverture élevés, plus de 70% du césium est lié à des atomes gallium [C.15]. Pour des températures au-dessus de 800 K, tous les adatomes se désorbent [C.14].

Des changements des sites d'adsorption peuvent être accompagnés d'une déformation de la surface du substrat : l'effet écran entre les moments dipolaires induits est maximisé et les forces répulsives entre les moments sont minimisées [C.13]. Pour ces cas, la différence énergétique entre les différents sites est petite et des petites subtilités comme la déformation du substrat, la

variation de la longueur de liaison et la coordination déterminent le site d'adsorption [C.16-C.18].

C.3.3. Variation du coefficient d'adsorption

Pour du césium sur du GaAs(001) le coefficient d'adhésion reste constant jusqu'à un dépôt d'une monocouche. Le dépôt de plusieurs monocouches est possible. Par contre le coefficient d'adhésion diminue d'un facteur 2-3 pour un taux de couverture supérieure à 0.5 pour du césium sur du GaAs(100). Dans ce cas l'adsorption sature à une monocouche. Le minimum du travail de sortie des électrons se situe juste avant la baisse du coefficient d'adhésion [C.19].

La variation de la distance substrat – adatomes n'a pas pu être observée expérimentalement, mais a été étudiée théoriquement pour des métaux alcalins adsorbés sur de l'aluminium [C.20, C.21]. La distance substrat – adatomes doit croître avec le taux de couverture. Elle part d'une valeur proche du rayon ionique vers une valeur proche du rayon atomique [C.21].

C.3.4. Adsorption sur les oxydes

Les études d'adsorption des métaux alcalins ne se limitent pas aux substrats métalliques et semi-conducteurs, mais ont été élargies aux oxydes [C.22]. Le césium sur du SiO_2, du MgO et du Al_2O_3 forme un film non uniforme. Par endroit, il présente des propriétés métalliques. Pour tous les substrats, le travail de sortie des électrons descend jusqu'à un minimum pour ne plus remonter avec des taux de couverture en césium encore plus croissants. Le césium s'adsorbe d'abord dans des sites à coordinence élevée avec des liaisons chimiques fortes. Dans une deuxième phase il n'y a que de la physisorption de clusters métalliques autour des atomes césium chimisorbés [C.22].

C.3.5. Influence sur les réactions chimiques

La variation des propriétés de surface intervient également sur les réactions chimiques. Ainsi des surfaces recouvertes par un métal alcalin peuvent augmenter la cinétique d'oxydation de la surface ou la faire diminuer [C.23-

C.27]. Une monocouche d'un métal alcalin croît la cinétique de la réaction en augmentant le coefficient d'adhésion des molécules et la cinétique de dissociation des molécules. En même temps, les liaisons dans le substrat sont affaiblies. Par conséquent, la couche facilite la migration de l'oxygène dans le substrat. A température ambiante, ceci s'observe pour un substrat silicium. Le césium s'adsorbe sur la surface de SiO_2 et capture de l'oxygène [C.24]. Dans le cas d'un substrat germanium, l'adsorption empêche l'oxydation [C.17]. Elle devient seulement possible à des températures supérieures à 200°C [C.23]. L'adsorption d'un métal alcalin n'augmente pas seulement la cinétique de l'oxydation, mais également celle de la nitruration [C.25]. L'oxydation de la surface SiC peut être accrue par un dépôt de rubidium [C.27].

La coadsorption d'oxygène et d'un métal alcalin n'augmente pas seulement la cinétique de l'oxydation. La présence d'oxygène décale aussi le minimum du travail de sortie des électrons vers des taux de couverture plus élevés [C.28].

C.4. Références bibliographiques

[C.1] T. Wirtz, H.-N. Migeon, H. Scherrer, Int. J.Mass Spectrometry, 225 (2003) 135-153

[C.2] T. Wirtz, H.-N. Migeon, Appl. Surf. Sci., 231-232 (2004) 743-748

[C.3] T. Wirtz, H.-N. Migeon, Surf. Science, 557 (2004) 57-72

[C.4] T. Wirtz, H.-N. Migeon, Surf. Science, 561 (2004) 200-207

[C.5] www.webelements.com

[C.6] www.chemicalelements.com

[C.7] www.lenntech.com/periodic-chart.htm

[C.8] www.radiochemistry.org/

[C.9] www.seilnacht.com/Lexikon/55Caes.htm

[C.10] W. J. Baxter, J. Appl. Phys., 42(7) (1971) 2682

[C.11] M. Scheffler, C. Stampfl, Handbook of Surface Science, (1999) 286

[C.12] R. L. Gerlach, T. N. Rhodin, Surf. Sci., 19 (1970) 403

[C.13] R. D. Diehl, R. McGrath, J. Phys.: Condens. Matter, 9 (1997) 951

[C.14] J. E. Ortega, R. Miranda, Appl. Surf. Sci., 56-58 (1992) 211

[C.15] G. Faraci, A. R. Pennisi, G. Margaritondo, Phys. Rev. B, 53(20) (1996) 13851

[C.16] P. Kaukasoina, M. Lindroos, G. S. Leatherman, R. D. Diehl, Surf. Rev. Lett., 4(6) (1997) 1215

[C.17] L. Spiess, E. Wimmer, P. Soukiassian, Appl. Surf. Sci., 92 (1996) 501

[C.18] A. Hohlfeld, M. Sunjic, K. Horn, J. Vac. Sci. Technol. A, 5 (4) (1987) 679

[C.19] B. Kierren, D. Paget, J. Vac. Sci. Technol. A, 15(4) (1997) 2074

[C.20] P. A. Serena, N. García, Surf. Sci., 251-252 (1991) 866

[C.21] P. A. Serena, N. García, Surf. Sci., 189-190 (1987) 232

[C.22] M. Brause, D. Ochs, J. Günster, Th. Mayer, B. Braun, V. Puchin, W. Maus-Friedrichs, V. Kempter, Surf. Sci., 383 (1997) 216

[C.23] M. Riehl-Chudoba, K. M. Schirm, L. Surnev, P. Soukiassian, Surf. Sci., 331-333 (1995) 375

[C.24] K. Yamada, S. Nishigaki, Appl. Surf. Sci., 99 (1996) 21

[C.25] P. Soukiassian, T. Kendelewicz, H. I. Starnberg, M. H. Bakshi, Z. Hurych, Europhys. Lett., 12(1) (1990) 87

[C.26] J. E. Ortega, R. Miranda, Fundamental Aspects of Heterogeneous Catalysis Studied by Particle Beams, edited by H. H. Brongersma and R. A. van Santen, Plenum Press, New York, (1991) 43

[C.27] M. Riehl-Chudoba, P. Soukiassian, C. Jaussaud, J. Appl. Phys., 76(3) (1994) 1932

[C.28] D. Heskett, D. Tang, X. Shi, K.-D. Tsuei, Chem. Phys. Letters, 199(1,2) (1992) 138

Annexe D
Formations de plateaux sous irradiation X^+ / Cs°

D.1. Introduction

Les expériences pour étudier la variation du rendement utile en fonction des paramètres τ et T ont été réalisées pour les bombardements Ga^+ et Cs^+ avec un dépôt simultané de césium neutre. Pour des valeurs faibles des paramètres τ et T la vitesse de dépôt de césium neutre devient importante : le dépôt devient plus important que la pulvérisation et des plateaux commencent à se former. Comme le césium adhère bien sur les autres matériaux mais pas ou peu sur lui-même, τ et T doivent être diminués à des valeurs autour de 0,20 afin de pouvoir observer des plateaux. Leur formation est rendue possible par le mixage atomique qui introduit le césium dans l'échantillon et fait remonter des atomes de la cible à la surface. Ce processus permet d'introduire plus de matière dans le système que la pulvérisation en fait sortir.

Dans ces plateaux la concentration en césium pourrait être plus importante que dans les conditions expérimentales standards avec érosion. En conséquence un rendement utile encore plus important serait possible. Par contre la formation des plateaux entraîne également une dilution des éléments de la cible et la sensibilité des analyses n'est pas nécessairement augmentée.

D.2. Etudes expérimentales

D.2.1. Evolution des plateaux en fonction du temps

D.2.1.1. Etudes avec la technique SIMS

Pour élucider ce phénomène, l'évolution des plateaux a été étudiée en fonction du temps (bombardement Ga^+ / dépôt de césium neutre sur un substrat de Si). Lors de la croissance du plateau, l'intensité des ions secondaires C^-, O^-, Si^- et Ga^- a été enregistrée (Fig. O.27). Les éléments C et O proviennent de contaminations de surface, respectivement de l'oxyde de surface. Trois phases peuvent être distinguées à partir de la variation des signaux des ions secondaires (Fig. O.27).

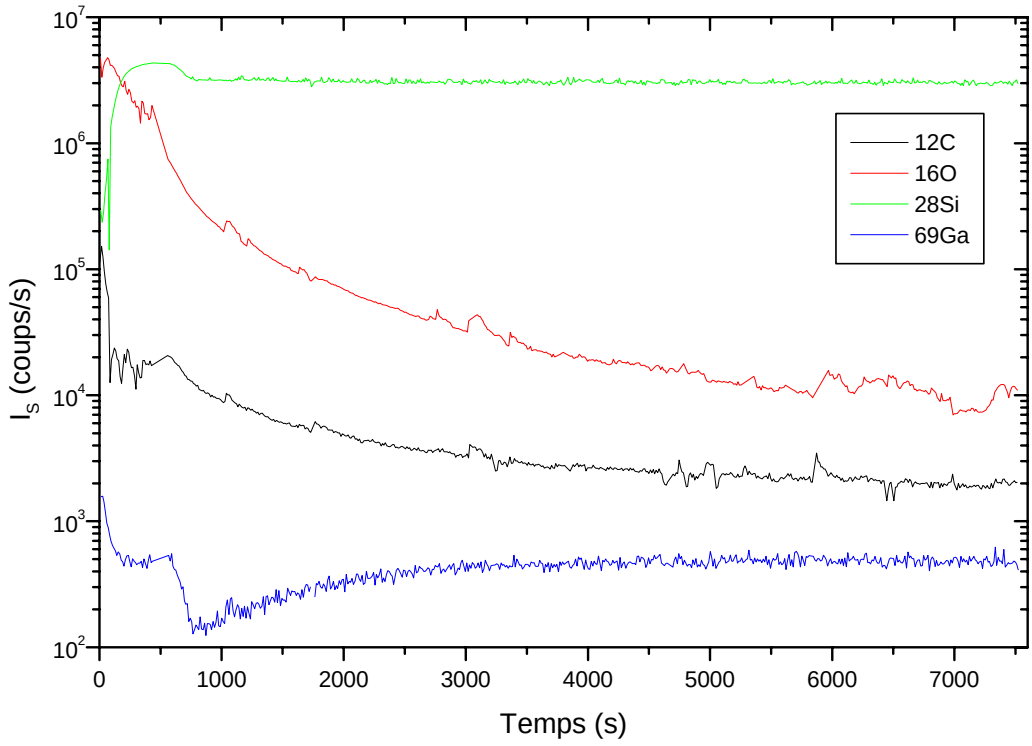


Fig. O.27 : Variation des signaux secondaires C^-, O^-, Si^-, et Ga^- en fonction du temps lors de la formation de plateaux

Dans une première phase l'intensité des différents signaux secondaires augmente ou diminue. C'est le régime de transition où les différentes concentrations évoluent vers leurs concentrations d'équilibre. Dans une deuxième phase le signal secondaire Si^- est maximal. Dans cette partie la surface du plateau est assez lisse (vérifié par profilomètre Tencor et SEM, voir

Fig. O.29 et Fig. O.30). Dans la dernière phase la rugosité de surface augmente, puis se stabilise (Fig. O.30). Le signal Si^- se stabilise à des valeurs un peu plus faibles. Ainsi lors de l'irradiation de 2 heures, la surface du plateau est constamment approvisionnée en Si provenant de zones en dessous du dépôt.

Des mesures avec le profilomètre (Fig. O.28) ont montré que les vitesses de croissance instantanée et moyenne tendent assez rapidement vers zéro.

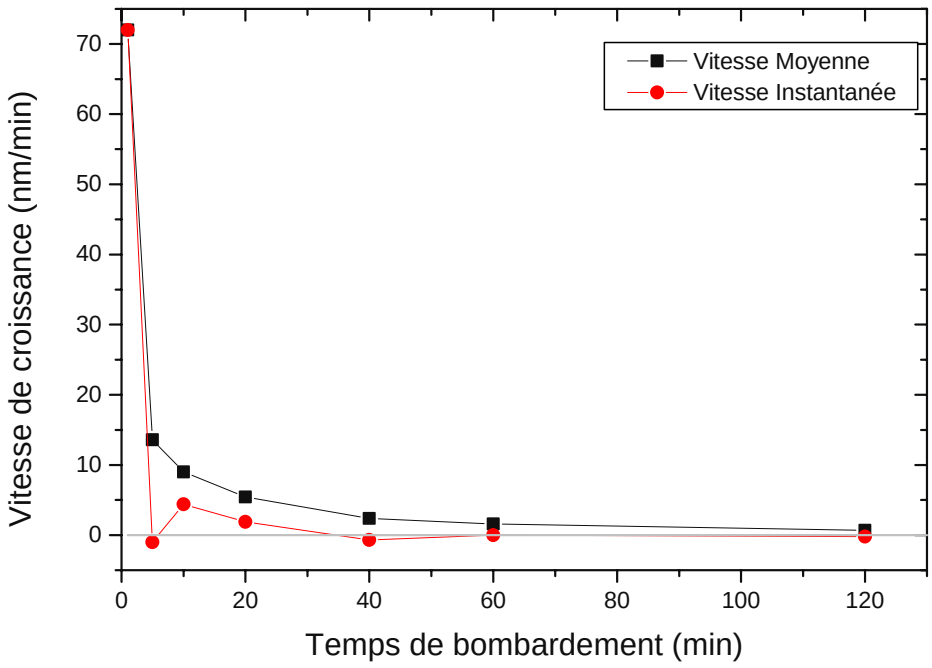


Fig. O.28: Evolution de la vitesse de croissance des plateaux en fonction du temps de bombardement

Les surfaces sont rugueuses, donc les hauteurs moyennes ont été mesurées avec une certaine incertitude. Il est même possible que les plateaux croissent seulement dans un premier temps, et que la croissance qui suit est seulement due à l'évolution de la rugosité de surface. Cette hypothèse peut être illustrée par les profils de plateaux obtenus par le profilomètre (Fig. O.30) et les images enregistrées sur le SEM (Fig. O.29). Ainsi la croissance se limiterait environ aux 5 premières minutes (plateaux le plus lisse) et la hauteur moyenne des plateaux resterait ensuite constante et la hauteur maximale proviendrait du développement des petits cratères sur la surface des plateaux (Fig. O.29).

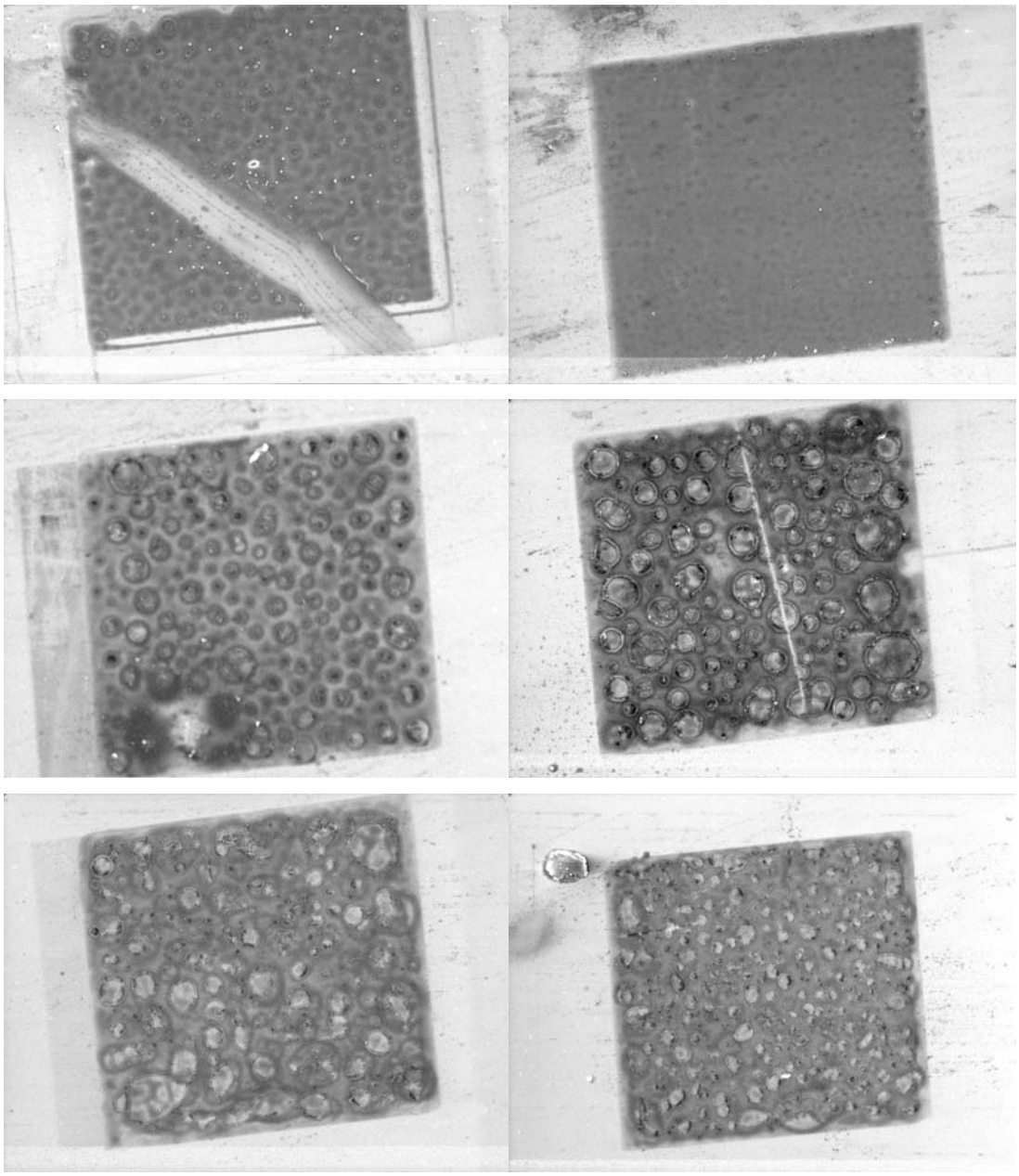


Fig. 0.29: Images en électrons secondaires des plateaux pour différentes durées de bombardement (1, 5, 10, 20, 40, 120 min), grandissement de 2250.

Ces petits cratères sur les plateaux se développent au cours du bombardement et changent la topographie des plateaux. Les profils représentent des plateaux après 1, 5, 10, 20, 40 et 120 minutes de bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° (Fig. 0.29). Ils représentent les mêmes plateaux que les images SEM.

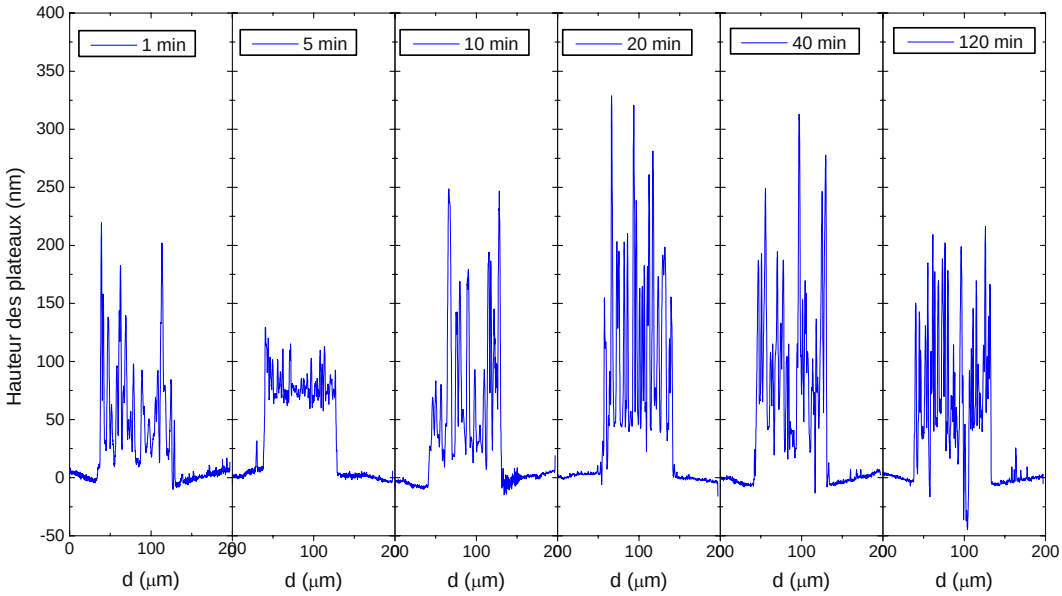


Fig. O.30: Profils des plateaux pris au profilomètre pour des durées de bombardement différentes

D.2.1.2. Etude bibliographique

Dans la littérature, plusieurs explications ont pu être trouvées pour éclaircir ces phénomènes :

- Dans l'épitaxie, l'irradiation ionique à faible énergie (pour limiter les défauts dans le substrat) est utilisée pour augmenter la cinétique de la surface afin d'obtenir un dépôt de meilleure qualité [D.1].

- La formation et l'évolution d'un substrat rugueux sous irradiation est décrite par des modèles non-linéaires (voir images Fig. O.31 a-c et Fig. O.31 d-f pour simulation à court terme, et Fig. O.32 pour simulation à long terme) [D.2-D.13]. Dans ces modèles, la déstabilisation de la surface est due à la pulvérisation préférentielle (pour surface courbée à l'échelle des monocouches et au-dessus), ils contiennent un coefficient de diffusion surfacique (terme stabilisant), la dépendance de la vitesse d'érosion de la courbure de la surface et un terme de bruit qui traduit le caractère aléatoire de l'arrivée des ions incidents sur la surface.

- L'irradiation d'un dépôt de Ta sur du Si avec O_2^+ peut conduire à la formation de rugosité (Fig. O.33) (formation d'oxyde de Ta à l'interface

et formation de contraintes car le volume de l'oxyde est supérieur à celui de Ta) [D.15, D.16].

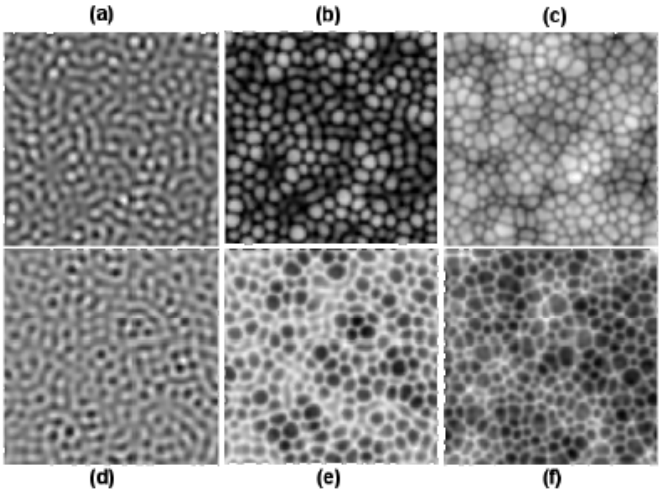


Fig. O.31: Simulation à court terme de l'évolution d'une surface sous bombardement ionique [D.13]

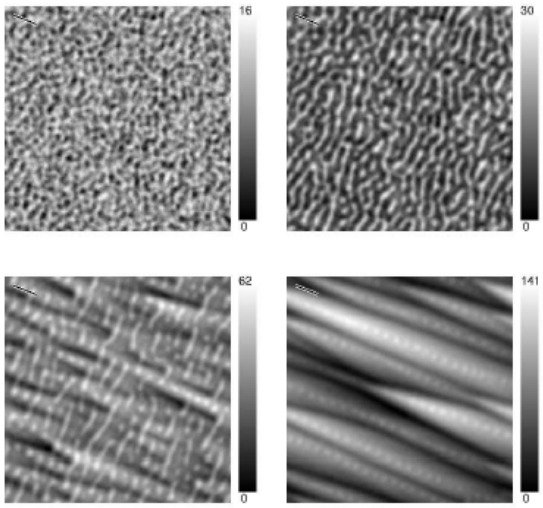


Fig. O.32: Simulation à long terme de l'évolution d'une surface sous bombardement ionique [D.14] (depuis en haut à gauche vers en bas à droite)

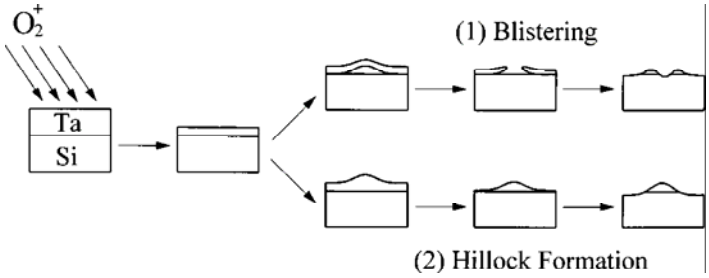


Fig. O.33: Formation de cratères à l'interface Ta/Si sous bombard. ionique [D.15]

D.2.1.3. Etudes réalisées avec la spectroscopie Auger

Pour mieux comprendre notre cas particulier et connaître la composition chimique de la surface, des analyses de spectroscopie Auger (AES) ont été réalisées sur le premier plateau (plateau 1 min, Fig. 0.29) et sur le dernier plateau (plateau 120 min, Fig. 0.29).

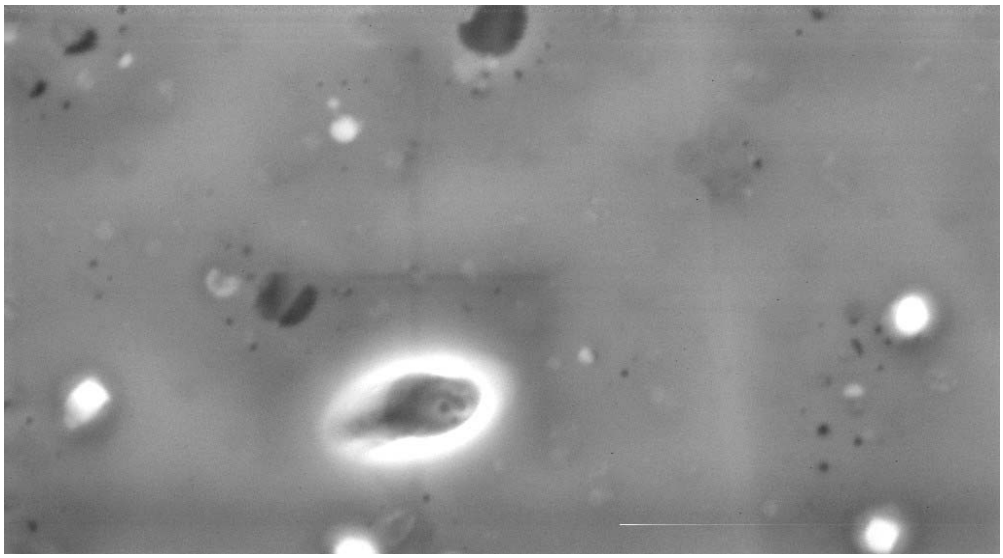


Fig. 0.34: Image en électrons secondaires du plateau obtenu par bombardement Ga^+ / Cs° de 1 min, grandissement de 20000.

Le plateau avec bombardement Ga^+/Cs° de 1 min est assez lisse et présente quelques cratères et bulles (Fig. 0.29 et Fig. 0.34). Les analyses AES ont révélé que le césium déposé se trouve partout sur la surface sauf dans les petits cratères et au bord de ces cratères. Pour le silicium il était difficile de faire la différence entre silicium métallique et silicium oxydé. Les deux se retrouvent partout sur la surface sauf dans les petits cratères et au bord du cratère, où la concentration en silicium est faible. L'oxygène est réparti de manière assez homogène à la surface avec des concentrations plus élevées dans les cratères et au bord des cratères. Aucune trace de gallium n'a été trouvée à la surface. A part les éléments cités, du chlore a été détecté dans les cratères et au bord de ces derniers. Des analyses SIMS dynamique ont révélé qu'il s'agit d'une impureté qui est présente sur toute la surface.

Les concentrations des différents éléments sont regroupées dans le tableau suivant. Il s'agit d'analyses ponctuelles qui ont été réalisées sur plusieurs endroits (voir tableau 1).

	Concentrations (% atomique)			
	Si	O	Cs	Cl
Sur les bulles	23	23	14	41
	16	23	26	35
	26	26	18	31
Moyennes :	22	24	19	36
Au bord d'un cratère	26	31	18	19
	39	28	19	16
	36	30	16	15
Moyennes :	34	30	20	17
Ailleurs	42	26	16	16
	42	26	16	16
	38	27	19	16
Moyennes :	41	26	17	16

Tableau 1 : Concentrations des éléments Si, O, Cs et O obtenues par AES sur le plateau formé par irradiation d'une minute.

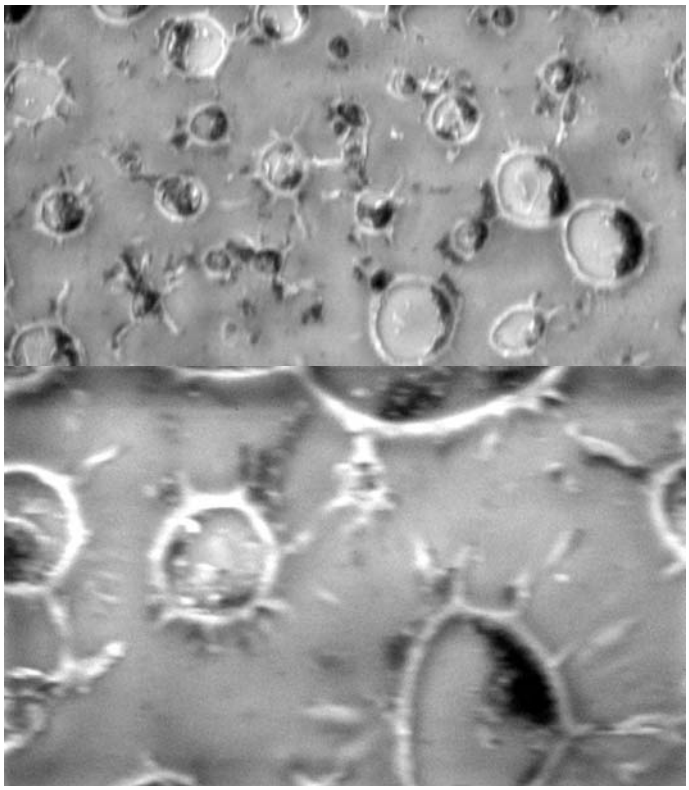


Fig. O.35: Image en électrons secondaires du plateau obtenu par bombardement Ga^+ / Cs° de 120 min, grandissement de10 000 et de 20 000.

Le plateau obtenu par bombardement de 120 min est beaucoup plus rugueux (Fig. 0.29 et Fig. 0.35). Le césium se trouve essentiellement dans les petits cratères du plateau et le gallium à l'extérieur des cratères du plateau. L'oxygène se trouve uniformément en surface à l'exception des bords des cratères. Le silicium, sous forme métallique, est en faibles concentrations et préférentiellement dans les petits cratères. En dehors des petits cratères, le silicium est sous forme oxyde. La répartition silicium métallique - silicium oxydé est logique parce que le césium se trouve majoritairement dans les cratères où il se lie à l'oxygène.

De nouveau, les résultats des analyses ponctuelles ont été regroupés dans un tableau (voir tableau 2).

	Concentrations (% atomique)			
	Si	O	Cs	Ga
Dans les cratères	53	22	20	5
	55	18	27	0
	58	19	23	0
	62	20	18	0
Moyennes :	57	20	22	1
En dehors des cratères	46	20	24	9
	50	24	21	5
	46	23	21	10
	51	25	12	11
Moyennes :	48	23	19	9

Tableau 2 : Concentrations des éléments Si, O, Cs et Ga obtenues par AES sur le plateau formé par irradiation de 120 minutes

D.2.2. Evolution de la formation des plateaux en fonction de τ

Pour tester l'influence des impuretés sur la croissance des plateaux, le bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° a été répété sur du silicium dont la surface a été nettoyée à fond par une trempe dans de l'acide sulfurique (Fig. 0.36). Le

bombardement ionique était maintenu pendant 5 minutes. Pour τ=0,26, la croissance est faible, et pour τ=0,14 – 0,01 la vitesse de croissance ne semble pas bouger pendant les 5 premières minutes. Par contre la rugosité de la surface des plateaux augmente lorsque τ diminue. Elle est plus faible que pour les échantillons qui n'étaient pas trempés dans l'acide sulfurique. Les impuretés ont donc une influence sur la croissance des plateaux.

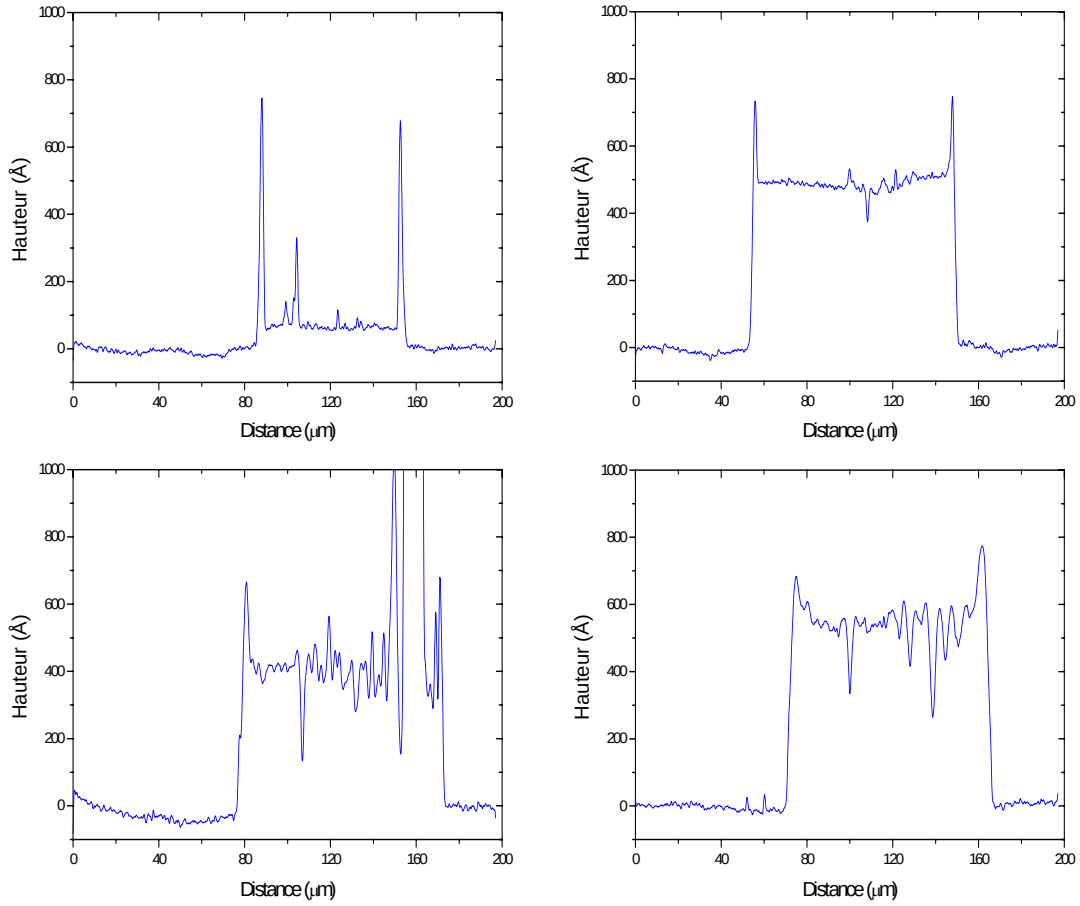


Fig. 0.36: Profils obtenus avec le profilomètre pour des plateaux formés sous bombardement Ga^+ - dépôt de Cs° (durée de 5 min, τ= 0,26; 0,14; 0,04; 0,01).

D.2.3. Evolution des plateaux suivant la nature de l'ion primaire

L'influence de la nature de l'ion primaire sur la formation de plateaux a également été étudiée pour le bombardement Cs^+ / dépôt de césium. Les expériences ont été réalisées sur un substrat nettoyé. L'analyse chimique des surfaces n'a pas encore été réalisée.

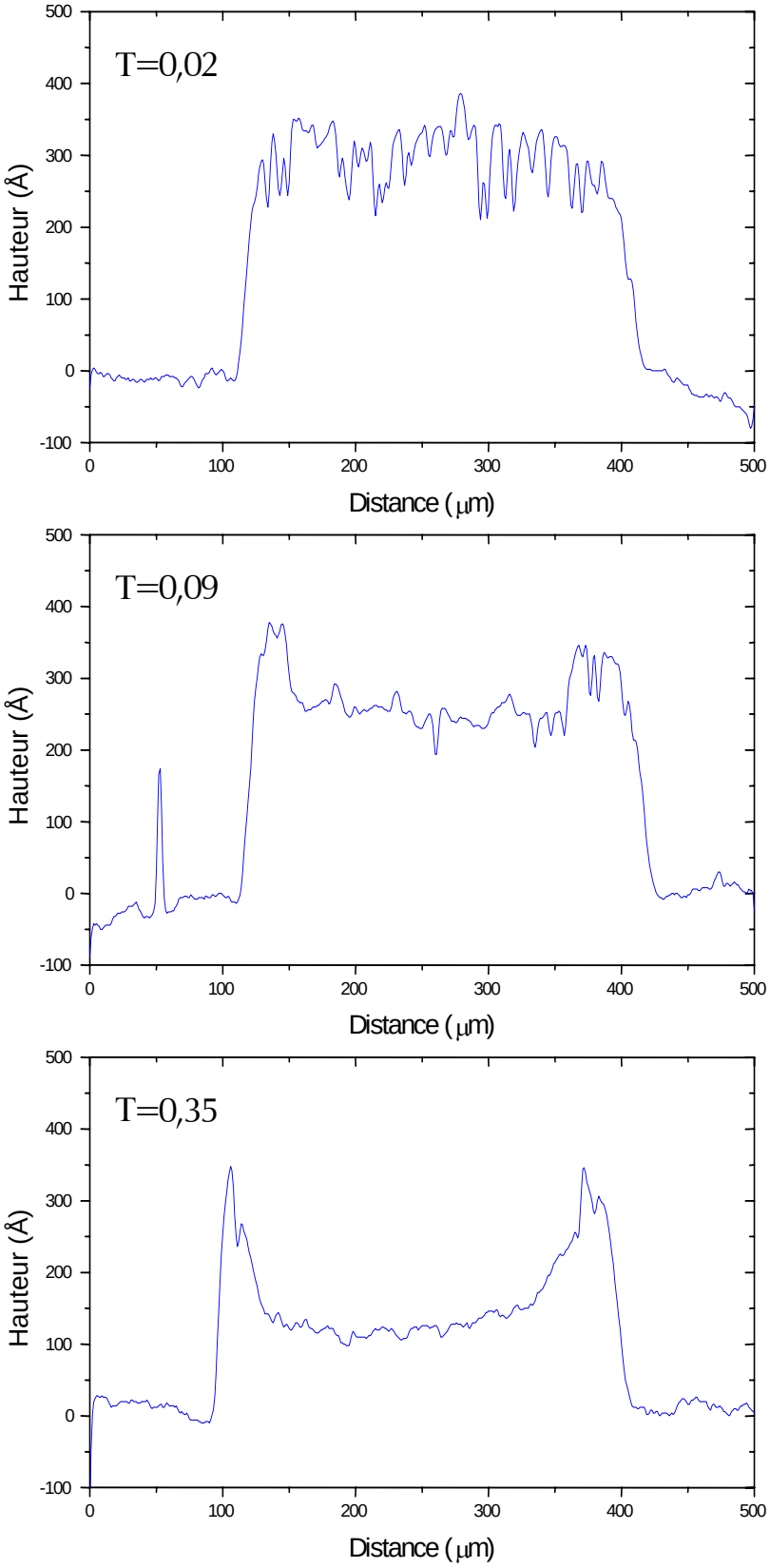


Fig. O.37: Profils obtenus par profilomètre pour des plateaux formés sous bombardement Cs^+ / dépôt de Cs°(durée de 5 min, T= 0,02; 0,09; 0,35).

Le bombardement a été maintenu pour 5 minutes et la croissance a été observée pour des paramètres T variant entre 0,02 et 0,35. La hauteur des plateaux est moins importante que pour le bombardement Ga^+ / dépôt de Cs° (même temps de bombardement) et la surface des plateaux est plus rugueuse (Fig. 141).

D.3. Conclusions

La formation de plateaux est observée pour des faibles valeurs des paramètres τ et T. Sous ces conditions, la quantité de matière qui rentre dans le système par le bombardement ionique et le dépôt de césium neutre est plus importante que la quantité de matière pulvérisée. Cette situation est rendue possible par le mixage atomique qui introduit le césium déposé dans la cible. Ceci constitue la seule méthode pour introduire une quantité importante de césium. Sans le mixage le césium aurait tendance à s'évaporer.

La formation des plateaux est sensible à des impuretés de surface. La nature de l'ion primaire ainsi que les valeurs des paramètres τ et T interviennent également. Par contre, l'influence des deux paramètres caractéristiques sur la formation des plateaux et leur composition chimique n'ont pas pu être étudiées en détails.

D.4. Références bibliographiques

[D.1] H. Gnaser, Low-energy Ion Irradiation of Solid Surfaces, Tracks in Modern Physics Col. 146, Springer (1999)

[D.2] R. M. Bradley, J. M. E. Harper, J. Vac. Sci. Technol. A, 6(4) (1988) 2390

[D.3] R. Cuerno, A.-L. Barabasi, Phys. Rev. Lett., 74(23) (1995) 4746

[D.4] R. Cuerno, H. A. Makse, S. Tomassone, S. T. Harrington, H. E. Stanley, Phys. Rev. Lett., 75(24) (1995) 4464

[D.5] M. A. Makeev, A.-L. Barabasi, Appl. Phys. Lett., 71(19) (1997) 2800

[D.6] M. A. Makeev, A.-L. Barabasi, Appl. Phys. Lett., 72(8) (1998) 906

[D.7] M. A. Makeev, R. Cuerno, A.-L. Barabasi, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 197 (2002) 185-227

[D.8] J. Erlebacher, M. J. Aziz, E. Chason, M. B. Sinclair, J. A. Floro, J. Vac. Sci. Technol. A, 18(1) (2000) 115

[D.9] S. Rusponi, G. Costantini, C. Boragno, U. Valbusa, Phys. Rev. Lett., 81(13) (1998) 2735

[D.10] Elliott A. Eklund, R. Bruinsma, J. Rudnick, R. S. Williams, Phys. Rev. Lett., 67(13) (1991) 1759

[D.11] J. Erlebacher, M. J. Aziz, E. Chason, M. B. Sinclair, J. A. Floro, Phys. Rev. Lett., 82(11) (1999) 2330

[D.12] S. Park, B. Kahng, H. Jeong, A.-L. Barabasi, Phys. Rev. Lett., 83(17) (1999) 3486

[D.13] B. Kahng, H. Jeong, A.-L. Barabasi, Appl. Phys. Lett., 78(6) (2001) 805-807

[D.14] A. K. Hartmann, R. Kree, U. Geyer, M. Köbel, Phys. Rev. B 65(19) 2002

[D.15] K. J. Kim, D. W. Moon, K.-H. Jung, I. C. Jeon, J. Vac. Sci. Technol. A, 16(5) (1998) 2919

[D.16] K. J. Kim, K.-H. Jung, D. W. Moon, Appl. Phys. Lett., 69(17) (1996) 2483

Annexe E
Le potentiel de TRIDYN

E.1. Les méthodes de simulation numérique

Les phénomènes induits par l'irradiation ionique sont provoqués par un grand nombre de particules et donc difficiles à déduire par un simple calcul. De ce fait les simulations sont particulièrement bien adaptées pour les étudier. Dans le cadre de cette thèse, les simulations ont permis de suivre l'évolution de la concentration surfacique en fonction des paramètres τ et T et en fonction du temps.

En général, deux types de simulations peuvent être distingués : les méthodes de dynamique moléculaire et les méthodes de Monte Carlo [E.1, E.2]. Ils sont décrits dans les paragraphes qui suivent.

E.1.1. Les simulations de dynamique moléculaire

Les simulations de dynamique moléculaire résolvent l'équation de Newton pour chaque particule du système. Ceci limite leurs applications aux ordinateurs puissants et aux systèmes de faible taille. Ils peuvent fournir des informations sur les processus induits par l'impact d'un ion monoatomique [E.3-E.10] respectivement poly-atomique sur une surface [E.11-E.15], la modification de la surface [E.6, E.15, E.16], la désorption de particules et de molécules entières suite à un impact [E.8, E.9, E.17-E.19] et la ségrégation induit par l'irradiation [E.20].

E.1.2. Les simulations par la méthode de Monte Carlo

La méthode de Monte Carlo [E.21-E.25] utilise les propriétés statistiques d'un système pour accélérer les calculs et les rendre accessibles à des systèmes de taille plus importante et aux ordinateurs de caractéristiques modestes

[E.26]. Cette méthode sera expliquée plus en détail par l'intermédiaire du code utilisé lors de la thèse. TRIDYN est basé sur le logiciel de simulation TRIM.

E.1.2.1. Le logiciel TRIM

TRIM [E.26-E.28] permet de simuler les interactions entre un ion incident sur une cible et les atomes de cette cible. Les informations accessibles sont le profil d'implantation de l'ion incident, le rendement de pulvérisation des différentes espèces chimiques et la perte en énergie par les voies de perte en énergie nucléaire et perte en énergie inélastique.

Les simulations sont réalisées par la méthode de Monte Carlo dans les limites des cascades binaires dans une cible amorphe [E.26]. L'ion incident avance chaque fois d'un libre parcours moyen. Les atomes de la cible sont placés de manière aléatoire autour cet ion. Les interactions entre ion incident et atomes de la cible immobiles prennent en compte la perte en énergie nucléaire et la perte en énergie inélastique [E.26]. L'angle de déviation de la particule en mouvement découle de ces interactions. A la suite de ces interactions un atome de la cible peut avoir obtenu assez d'énergie pour générer une sous-cascade. La cascade principale et les sous-cascades peuvent conduire à la pulvérisation d'une particule mono- ou poly-atomique. TRIM tient seulement compte des cascades et néglige des effets comme la diffusion thermique, la diffusion et la ségrégation induites par irradiation. Ceci constitue une approximation aux faibles températures.

La limite inférieure des énergies d'impact pour ce modèle se situe vers 0,1 keV et la limite supérieure vers quelques MeV [E.26]. En dessous de 0,1 keV le libre parcours moyen devient inférieur à la distance interatomique et au-dessus de quelques MeV les effets relativistes ne sont plus négligeables.

TRIM se limite à simuler l'état final d'une surface soumise à une irradiation. La qualité de la description de cet état dépend de la statistique, donc du nombre d'ions incidents et augmente avec le temps de calcul.

E.1.2.2. Le logiciel TRIDYN

TRIDYN [E.29-E.31] utilise les mêmes approximations que TRIM et fonctionne dans les mêmes conditions. Par contre, il présente l'avantage de pouvoir

simuler l'évolution de certaines grandeurs en fonction de la dose d'irradiation. Ces grandeurs sont le mixage par les cascades, l'évolution de la concentration des différentes espèces présentes dans la cible, l'évolution du rendement de pulvérisation et de la distance érodée (déposée). TRIDYN reste une méthode statistique et la formation de rugosité dans la zone irradiée ne peut pas être simulée [E.28, E.32-E.34].

Des fluctuations du rendement de pulvérisation ou des concentrations des différentes espèces présentes dans la cible en fonction de la dose d'irradiation (Fig. O.39) sont dues à une statistique assez faible [E.32]. Une accélération notable des calculs sur l'ordinateur en résulte.

Les simulations avec TRIDYN ne tiennent non plus compte du problème d'adhérence du césium. En réalité le césium adhère bien sur les autres surfaces mais pas sur lui-même. TRIDYN fonctionne dans l'approximation de faible température et fait abstraction de ce problème. Pour les simulations utilisant des concentrations de césium élevées, ceci pourrait conduire à des concentrations supérieures aux concentrations réelles. Les concentrations surfaciques de césium ne pouvant être mesurées expérimentalement, ce point ne peut pas être vérifié.

E.2. Informations obtenues avec TRIDYN

E.2.1. Introduction

Les exemples montrés ont été obtenus pour le bombardement Cs^+ 13 keV / dépôt de Cs° sur GaAs. Les exemples ont été réalisés pour T=0,82.

Sur les graphes, « dose Cs^+ + Cs° » (Fig. O.38 et Fig. O.39) indique la dose totale envoyée sur le substrat. Celle-ci comprend le bombardement ionique Cs^+ et le dépôt de césium neutre Cs°. La concentration surfacique est une concentration moyennée sur une certaine profondeur. Par défaut cette profondeur est de 50 Å (Fig. O.39).

Dans la légende des figures, Cs^+ indique le rendement de pulvérisation du césium introduit par bombardement ionique et Cs° celui du césium introduit par

dépôt de Cs° neutre. L'origine de l'axe des abscisses « profondeur » (Fig. O.40 et Fig. O.41) indique la surface instantanée de l'échantillon (i.e. niveau du fond du cratère après irradiation avec la dose mentionnée) et pas la surface d'origine de l'échantillon.

E.2.2. Résultats

La figure Fig. O.38 décrit la variation des différents rendements de pulvérisation partiels en fonction de la dose d'irradiation. Une première phase dure environ jusqu'à une dose de $5{\cdot}10^{16}$ atomes/cm^2. La variation des rendements de pulvérisation est caractérisée par l'évolution de la concentration des différents éléments vers leur concentration d'équilibre. Ceci constitue le régime transitoire. La variation des rendements de pulvérisation suit bien la variation des concentrations (Fig. O.38 et Fig. O.39).

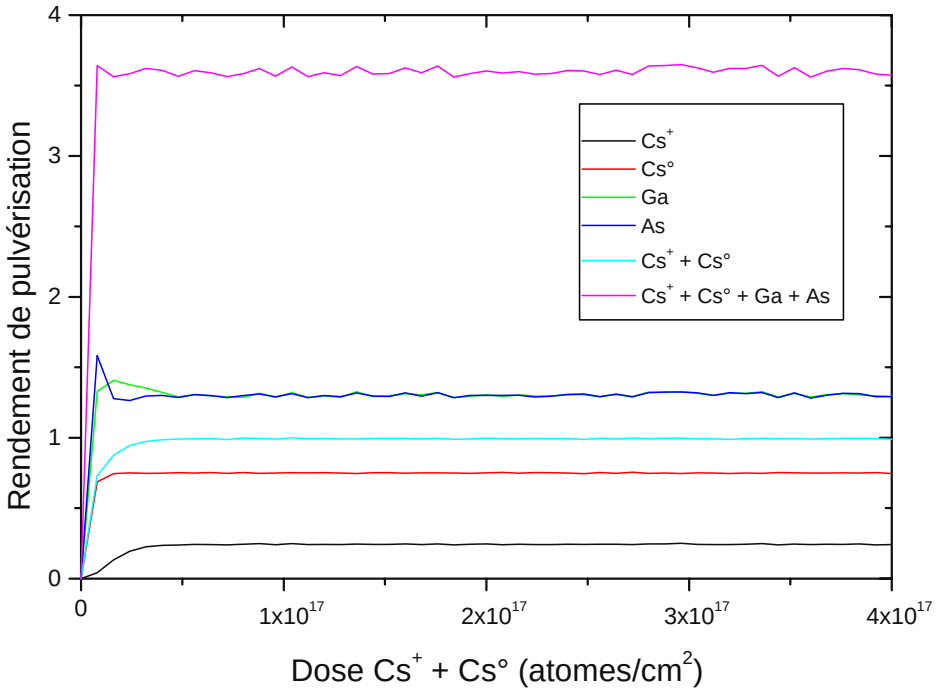


Fig. O.38: Evolution du rendement de pulvérisation de Cs$^+$, Cs°, Ga, As en fonction de la dose d'irradiation, T=0,82.

Après le régime de transition, les rendements de pulvérisation et les différentes concentrations se stabilisent à un certain niveau (Fig. O.38 et Fig. O.39). La somme des rendements de pulvérisation du césium provenant du bombardement ionique et de celui provenant du dépôt est bien égale à 1 (Fig.

O.38). Dans le régime d'équilibre (dose d'irradiation supérieure à $5{\cdot}10^{16}$ atomes/cm^2) toutes les concentrations sont constantes et ainsi la quantité de césium dans la cible doit rester constante : pour un atome respectivement un ion de césium rentrant dans la cible il faut avoir un atome de césium qui est pulvérisé.

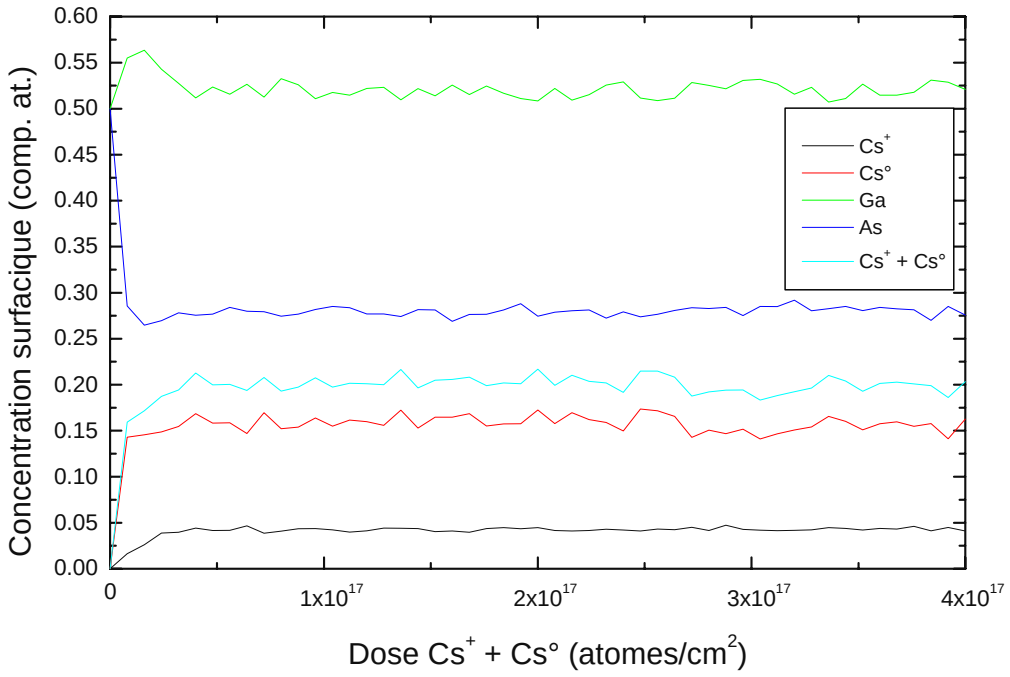


Fig. O.39 : Evolution de la concentration surfacique moyenne de Cs^+, Cs°, Ga, As en fonction de la dose d'irradiation, T=0,82.

Les deux figures (Fig. O.38 et Fig. O.39) permettent également d'observer la pulvérisation préférentielle. Initialement le gallium et l'arsenic sont présents dans l'échantillon GaAs à des concentrations identiques de 0,5 (Fig. O.39). Dans le régime de transition les rendements de pulvérisation des deux éléments sont différents (Fig. O.38) et mènent à des concentrations surfaciques différentes dans le régime d'équilibre.

Les figures Fig. O.40 et Fig. O.41 montrent l'évolution des concentrations en As, Ga, Cs introduit par Cs^+ et Cs total en fonction de la profondeur et ceci pour des doses différentes. Pour les éléments de la matrice, la concentration en gallium est la plus élevée à la surface. Autour d'une profondeur de 100 Å, la concentration en arsenic est la plus élevée. Il semble qu'il y a un transport préférentiel du gallium vers la surface. En dessous d'une profondeur de 300 Å l'échantillon n'est pas perturbé (Fig. O.40).

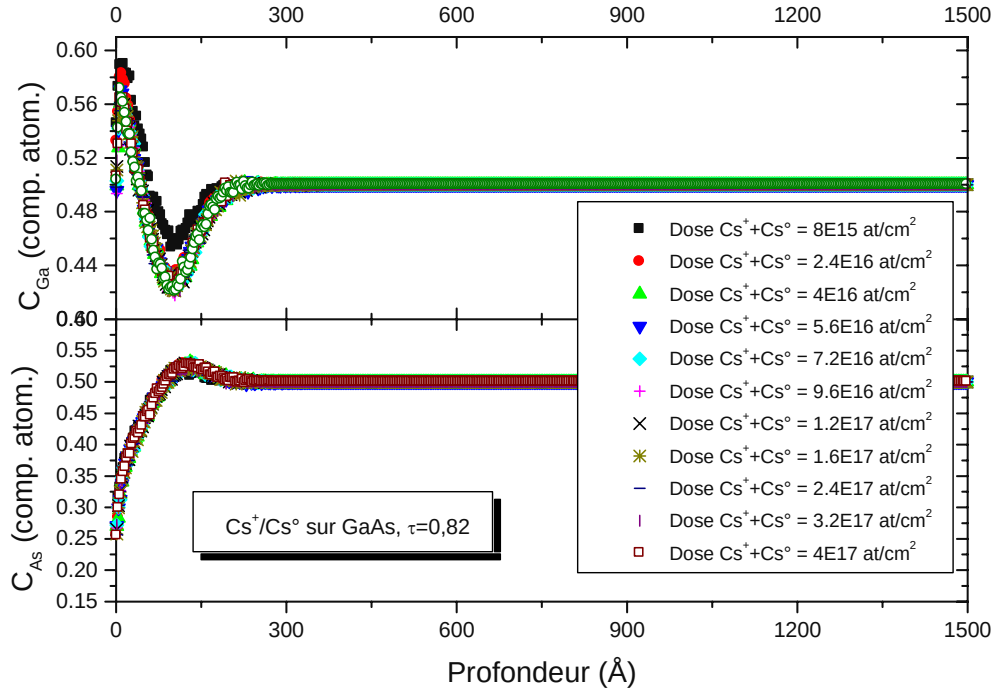


Fig. O.40 : Evolution des concentrations en As et en Ga en fonction de la profondeur du substrat et pour des doses d'irradiation différentes.

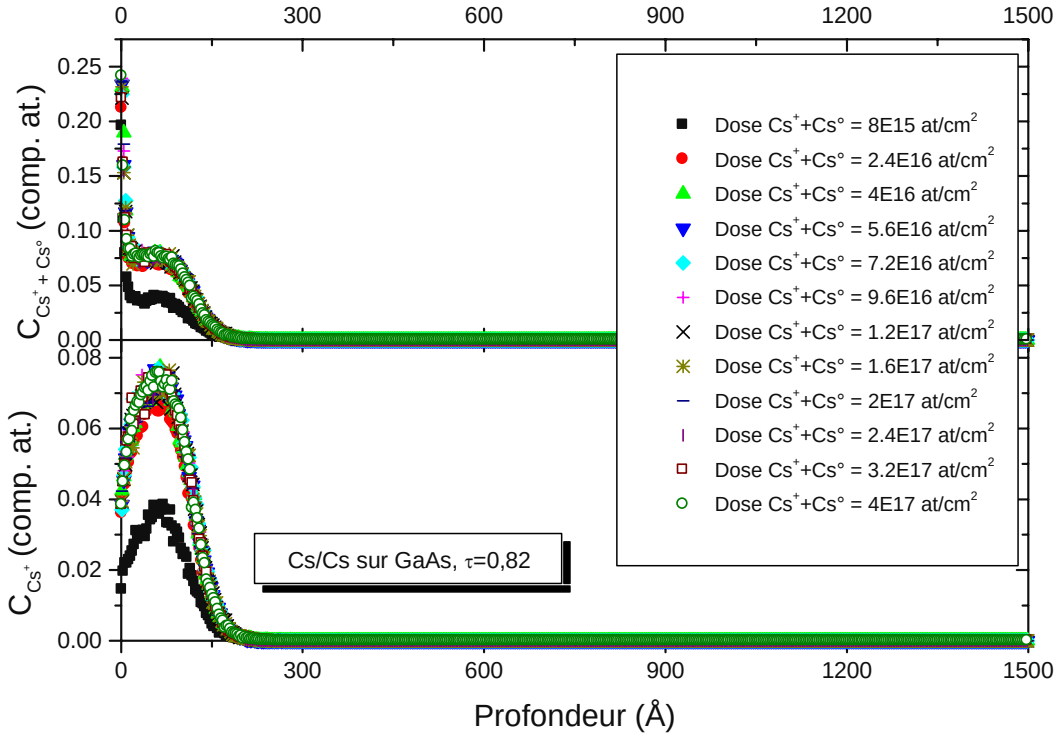


Fig. O.41: Evolution de la concentration en $Cs^+ + Cs^\circ$ en fonction de la profondeur du substrat et pour des doses d'irradiation différentes.

En ce qui concerne la concentration surfacique en césium, le césium qui est introduit par le dépôt contribue le plus à cette concentration. Par contre sur des profondeurs plus élevées la contribution du césium introduit par bombardement ionique est la plus élevée (Fig. O.41 et Fig. O.42). Le bombardement ionique introduit le césium déposé par mixage dans l'échantillon. Ainsi la profondeur du césium neutre reste toujours inférieur à la profondeur de pénétration des ions Cs^+ (Fig. O.42).

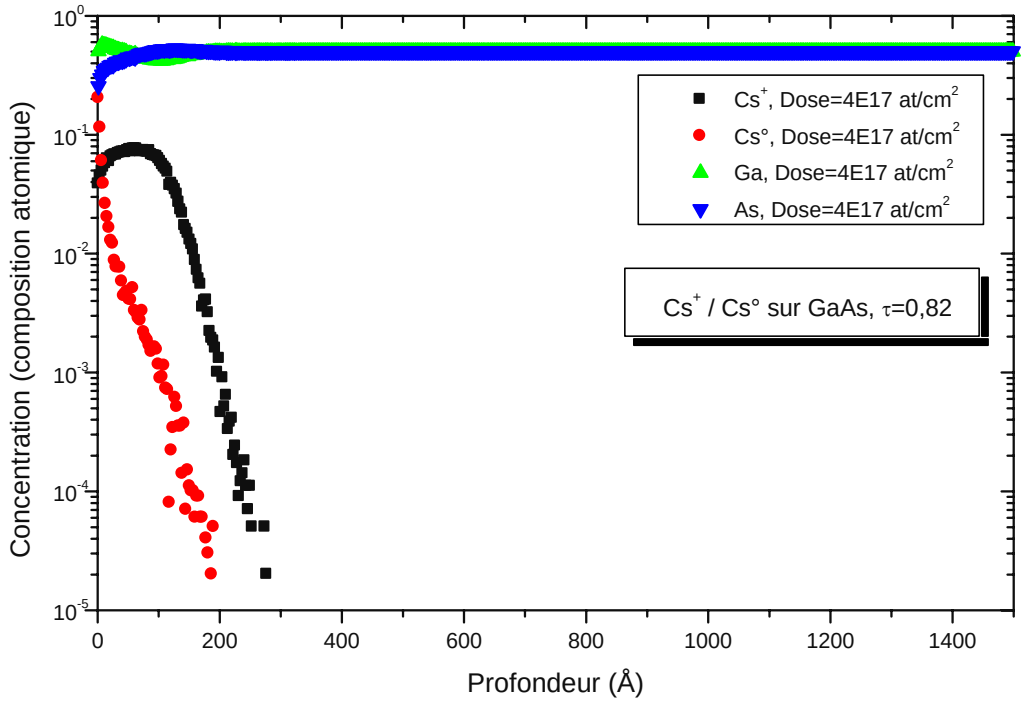


Fig. O.42: Profils en profondeur du bombardement Cs^+ avec dépôt simultané de Cs° sur GaAs pour une dose Cs^+ + Cs° de $4 \cdot 10^{17}$ atomes/cm².

E.3. Conclusions

TRIDYN est un logiciel qui est bien adapté pour étudier l'irradiation d'un échantillon amorphe. Il permet de suivre l'évolution du rendement de pulvérisation en fonction de la dose d'irradiation et de détecter la pulvérisation préférentielle (Fig. O.38). De même il arrive à suivre des concentrations surfaciques moyennes en fonction de la dose d'irradiation (Fig. O.39). Un traitement des données fournit les concentrations des différents éléments en fonction de la profondeur pour des doses d'irradiation différentes (Fig. O.40 et Fig. O.41).

E.4. Références bibliographiques :

[E.1] H. H. Andersen, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 18 (1987) 321

[E.2] J. P. Biersack, W. Eckstein, Appl. Phys. A, 34 (1984) 73

[E.3] E. M. Bringa, R. E. Johnson, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 180 (2001) 99

[E.4] J. Nord, K. Nordlund, J. Keinonen, Phys. Rev. B, 65 (2002) 165329

[E.5] E. Salonen, K. Nordlund, J. Keinonen, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 212 (2003) 286-290

[E.6] K. Nordlund, J. Keinonen, S. E. Donnelly, R. S. Birtcher, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 206 (2003) 189

[E.7] K. Nordlund, M. Ghaly, R. S. Averback, M. Caturla, T. Dias de la Rubia, J. Tarus, Phys. Rev. B, 57(13) (1998) 7556

[E.8] B. J. Garrison, A. Delcorte, K. D. Krantzman, Acc. Chem. Res., 33 (2000) 69-77

[E.9] R. S. Taylor, C. L. Brummel, N. Winograd, B. J. Garrison, J. C. Vickerman, Chem. Phys. Lett., 233 (1995) 575-579

[E.10] R. S. Taylor, B. J. Garrison, Langmuir, 11 (1995) 1220-1228

[E.11] K. D. Krantzman, Z. Postawa, B. J. Garrison, N. Winograd, S. J. Stuart, J. A. Harrison, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 180 (2001) 159

[E.12] M. Medvedeva, I. Wojciechowski, B. J. Garrison, Appl. Surf. Sci., 203-204 (2003)

[E.13] Z. Postowa, B. Czerwinski, M. Szewczyk, E. J. Smiley, N. Winograd, B. J. Garrison, J. Phys. Chem., 108 (2004) 7831-7838

[E.14] T. Aoki, J. Matsuo, I. Yamada, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 180 (2001) 164

[E.15] T. Aoki, J. Matsuo, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 216 (2004) 185-190

[E.16] A. Nakai, T. Aoki, T. Seki, J. Matsuo, G. H. Takaoka, I. Yamada, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 206 (2003) 842-845

[E.17] R. Webb, M. Kerford, E. Ali, L. Knowles, K. Lee, J. Mistry, F. Whitefoot, Surf. Interface Anal., 31 (2001) 297

[E.18] A. Delcorte, B. J. Garrison, J. Phys. Chem. B, 104 (2000) 6785-6800

[E.19] K. S. S. Liu, C. W. Yong, B. J. Garrison, J. C. Vickerman, J. Phys. Chem. B, 103 (1999) 3195-3205

[E.20] T. J. Colla, H. M. Urbassek, K. Nordlund, R. S. Averback, Phys. Rev. B, 63 (2001) 104206

[E.21] V. I. Shulga, W. Eckstein, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 145 (1998) 492

[E.22] V. I. Shulga, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 174 (2001) 423

[E.23] V. I. Shulga, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 179 (2001) 485

[E.24] G. Hobler, G. Betz, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 180 (2001) 203

[E.25] M. Küstner, W. Eckstein, V. Dose, J. Roth, Nucl. Instrum. and Methods in Phys.

Res. B, 145 (1998) 320

[E.26] J. P. Biersack, L. G. Haggmark, Nucl. Instrum. and Methods , 174 (1980) 257

[E.27] W. Eckstein, W. Möller, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 7/8 (1985) 727

[E.28] W. Eckstein, V. I. Shulga, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 164-165 (2000) 748-754

[E.29] W. Möller, W. Eckstein, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B 2 (1984) 814

[E.30] W. Möller, W. Eckstein and J. P. Biersack, Comput. Phys. Commun. 51 (1988) 355

[E.31] W. Eckstein, J. P. Biersack, Appl. Phys. A 37 (1985) 95

[E.32] W. Eckstein, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 171 (2000) 435

[E.33] W. Eckstein, J. Nucl. Materials, 281 (2000) 195

[E.34] W. Eckstein, V. I. Shulga, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 164-165 (2000) 748-754

Résumé:

La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) présente de nombreux avantages comme une bonne sensibilité et une excellente résolution en masse, mais elle connaît également un gros inconvénient : l'effet de matrice. La probabilité d'ionisation des ions secondaires analysés dépend de la composition de l'échantillon et la quantification est seulement possible si la composition est connue. Afin de contourner ce problème, la CMS (Cation Mass Spectrometer) a été développée au laboratoire. Pour les ions secondaires négatifs, l'installation d'un évaporateur de césium neutre Cs° permet de garantir un bon contrôle de la concentration surfacique en Cs. Lors de cette thèse, le contournement de l'effet de matrice, respectivement le gain en sensibilité ont été étudiés à l'aide de différents échantillons. Ces échantillons ont été soumis au bombardement X^{y+} et au dépôt simultané de Cs°. Ainsi, l'effet de la concentration en Cs sur la formation des ions secondaires a pu être étudié. De plus, les variations du rendement utile et du travail de sortie électronique en fonction de la concentration en Cs ont permis de vérifier la validité du modèle à effet tunnel électronique. En parallèle, le dépôt de césium (résultats de la littérature) a pu être comparé au dépôt de césium neutre avec irradiation ionique simultanée (résultats expérimentaux). L'utilité de la technique développée est montrée à l'aide de plusieurs applications.

Mots clés:

SIMS, quantification, dépôt de césium neutre, mode secondaire négatif, Cation Mass Spectrometer

Title: Quantitative SIMS analysis for negative secondary ions

Abstract:

Secondary Ion Mass Spectrometry presents many advantages like high sensitivity and excellent mass resolution, but also a major deficiency which is the lack of quantification due to the matrix effect: the ionization probability of secondary ions depends on the sample composition such that quantification is only possible for a known surface composition. To overcome this problem the Cation Mass Spectrometer has been developed in our laboratory. This instrument is equipped with a neutral cesium Cs° evaporator to enable an excellent Cs surface concentration control over the whole range and increase the negative secondary ion ionization probability. In this PhD work, avoiding the matrix effect, respectively increasing the analysis sensitivity are studied by X^{y+} bombardment and simultaneous Cs° deposition on different substrates and for various bombardment conditions. In that way the influence of the Cs surface concentration on negative ion formation can be clarified. What's more, useful yield and electron work function variations with respect to Cs surface concentrations allow to discuss the validity of the electron tunneling model and to compare Cs° deposition alone (results from literature) to Cs° deposition with simultaneous ion irradiation (experimental results). The usefulness of the developed technique is shown by several applications.

Keywords:

SIMS, quantification, neutral cesium deposition, negative secondary ions, Cation Mass Spectrometer