

Matière : Analyse spectroscopique des surfaces (UEF A01)

***Introduction à l'analyse de surfaces et interfaces**

1. Objectifs

- Identifier les propriétés qui déterminent une surface.
- Définir les concepts de surface et de couche mince.
- Connaitre les conditions de travail sous ultravide.
- Classer les méthodes d'analyse de surface.

2. Propriétés de base

Dans cette section nous essayons de décrire les méthodes permettant de caractériser la surface d'un solide et des couches minces dont le comportement est déterminé par la chimie, la géométrie et la structure.

La topographie de la surface tient compte de la rugosité en définissant le relief d'une pièce, le motif élémentaire et la texture.

La chimie de la surface définit la composition chimique et les liaisons entre atomes. Les spectroscopies largement appliquées comme ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, AES (Auger Electron Spectroscopy) et SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy).

La structure de la surface de la matière précise la position des atomes. Les microscopies à l'échelle du nanomètre basées sur l'effet tunnel comme STM (Scanning Tunnelling Microscopy) et AFM (Atomic Force Microscopy) nous fournissent ces informations.

3. Définitions de la surface d'un solide

Une surface peut se définir comme la partie extérieure d'un solide puisqu'il s'agit de l'interface entre le volume et l'environnement. Les interfaces solide – solide (joints de grains de phases) ne font pas l'objet central du présent chapitre. Néanmoins, si de telles interfaces sont proches parallèles à une surface comme dans le cas d'une couche mince sur un substrat, elles sont accessibles aux méthodes d'analyse traitée ici.

Tous les solides ont une composition chimique superficielle qui est influencée par leur interaction avec l'environnement et l'histoire de leur préparation. Pour le développement d'un nouveau matériau, il est essentiel de contrôler et d'analyser la composition en tenant compte des étapes précédentes pour séparer artefact (contamination) et composition / structure chimique. Ceux qui ont déjà

utilisé un microscope électronique savent que l'échantillon introduit dans le vide se noircit. Ce phénomène est dû à l'interaction du faisceau électronique avec une contamination de surface adsorbée dans l'atmosphère ambiante. L'énergie des électrons projetés sur la surface est suffisante pour dissocier quelques molécules adsorbées à la surface et produire un dépôt en carbone et oxygène. Un phénomène de même type se produit lors d'une analyse de surface. Or la sensibilité de ces méthodes est telle qu'on ne détecte et n'observe pas seulement la surface, mais aussi (et parfois surtout) des impuretés adsorbées.

On sait que la configuration des atomes et des molécules superficiels dépend de l'orientation de la surface, et on imagine bien qu'un certain nombre de qualités et de propriétés, la réactivité notamment, vont dépendre de l'orientation de la surface. De plus, suivant l'orientation des grains et de joints de grains, les cinétiques des réactions peuvent être différentes.

Une surface échange des atomes ou molécules avec son environnement selon la théorie cinétique des gaz développée par D. Bernoulli. Selon lui la pression P (en Pa) d'un gaz parfait est une fonction de la densité moléculaire n (en L/m^3) et de la température T (en K) selon

$$P = n K_B T \quad (1)$$

K_B est la constante de Boltzmann. L'équation (1) nous permet de calculer le nombre de molécules qui arrivent par seconde sur une surface. Sachant qu'une monocouche de molécules contient approximativement 10^{19} particules / m^2 , on obtient une relation entre le nombre de monocouches adsorbées n sur une surface et la pression dans une enceinte. Supposons que toutes les molécules arrivent en surface restent adsorbées, c'est-à-dire un coefficient d'adsorption (sticking coefficient) égal à 1, et qu'on mesure la pression en Pascal, on obtient pour la température ambiante une estimation de $(n/P) = 10^4$ (2)

Ainsi, le temps nécessaire à la formation d'une monocouche et seulement d'une seconde si la pression est 10^{-4} Pa. Donc, pour un temps d'acquisition de 15 minutes (10^3 secondes) une pression inférieure à 10^{-7} Pa est nécessaire pour éviter que la surface ne se couvre d'une couche de contamination adsorbée. Il est essentiel d'accepter l'idée que la composition d'une couche d'atomes de surface puisse différer de la composition chimique au sein du volume de l'échantillon. Cette composition de surface est contrôlée par le milieu (température, pression, gaz ...) et le traitement de l'échantillon. En conséquence, une connaissance détaillée de l'histoire et de la préparation de l'échantillon est extrêmement importante pour l'analyse de la composition chimique d'une surface.

***Méthodes physiques d'analyse de surface (SIMS-AES-ESCA)**

Introduction

Ces techniques ont contribué à la compréhension de tout ce qui se rapporte aux phénomènes de surface et où la surface joue un rôle important qui nécessite sa caractérisation. Parmi les nombreux domaines industriels concernés figurent en bonne place ceux intervenant :

- en métallurgie, corrosion, traitement de surface (revêtement, dépôt, couche mince, peinture ...)
- en chimie (catalyse, polymère, pollution)
- en mécanique des surfaces (lubrification, adhérence, frottement, interface, biomécanique...)
- en microélectronique (interface, contact, impureté, dopant...).

Les surfaces industrielles et en particulier celles obtenues par traitement de surface nécessitent une étude et un contrôle de plus en plus sévères, indispensables à tout développement des procédés de fabrication.

Les informations à caractère analytique nécessaires pour caractériser de manière correcte une surface portent principalement sur :

- l'analyse élémentaire et quantitative.
- la forme chimique des éléments.
- la localisation dans l'échantillon de ces éléments.

Cependant la notion de surface est difficile à cerner, et elle peut être très différente suivant l'utilisateur, notamment en ce qui concerne son épaisseur.

La surface peut avoir une composition chimique différente de celle du substrat, suit par exemple aux phénomènes de ségrégation superficielle, de chimisorption, de réaction chimique superficielle.

En ce qui concerne «l'épaisseur» d'une surface, elle s'étend de quelques angströms (chimisorption, catalyse, oxyde natif, adhésion...) à quelques centaines voire plusieurs milliers d'angströms (corrosion, traitement de surface, couches minces...). Il est donc important de cerner cette grandeur avant de choisir les méthodes d'analyse appropriées.

Principe General des méthodes physiques D'analyse de surface

Le rôle important joué par la surface et par les couches minces explique que la demande d'analyse de surface et d'analyse localisée se développe rapidement. De nombreuses techniques sont mises au point et des appareils sont commercialisés pour répondre. Dans ces méthodes la surface de l'échantillon est excitée par un bombardement primaire (photons, électrons, ions) et l'on analyse les rayonnements ou les particules réémises (électrons ions).