

Grenoble
CONSORTIUM DES MOYENS
TECHNOLOGIQUES COMMUNS



ANALYSE DE COUCHES MINCES SUPERFICIELLES A BASSE TENSION

Florence Robaut

Consortium des Moyens Technologiques Communs (CMTC) - Institut polytechnique de Grenoble

Microanalyse X - Résolution en profondeur médiocre



Microanalyse X :

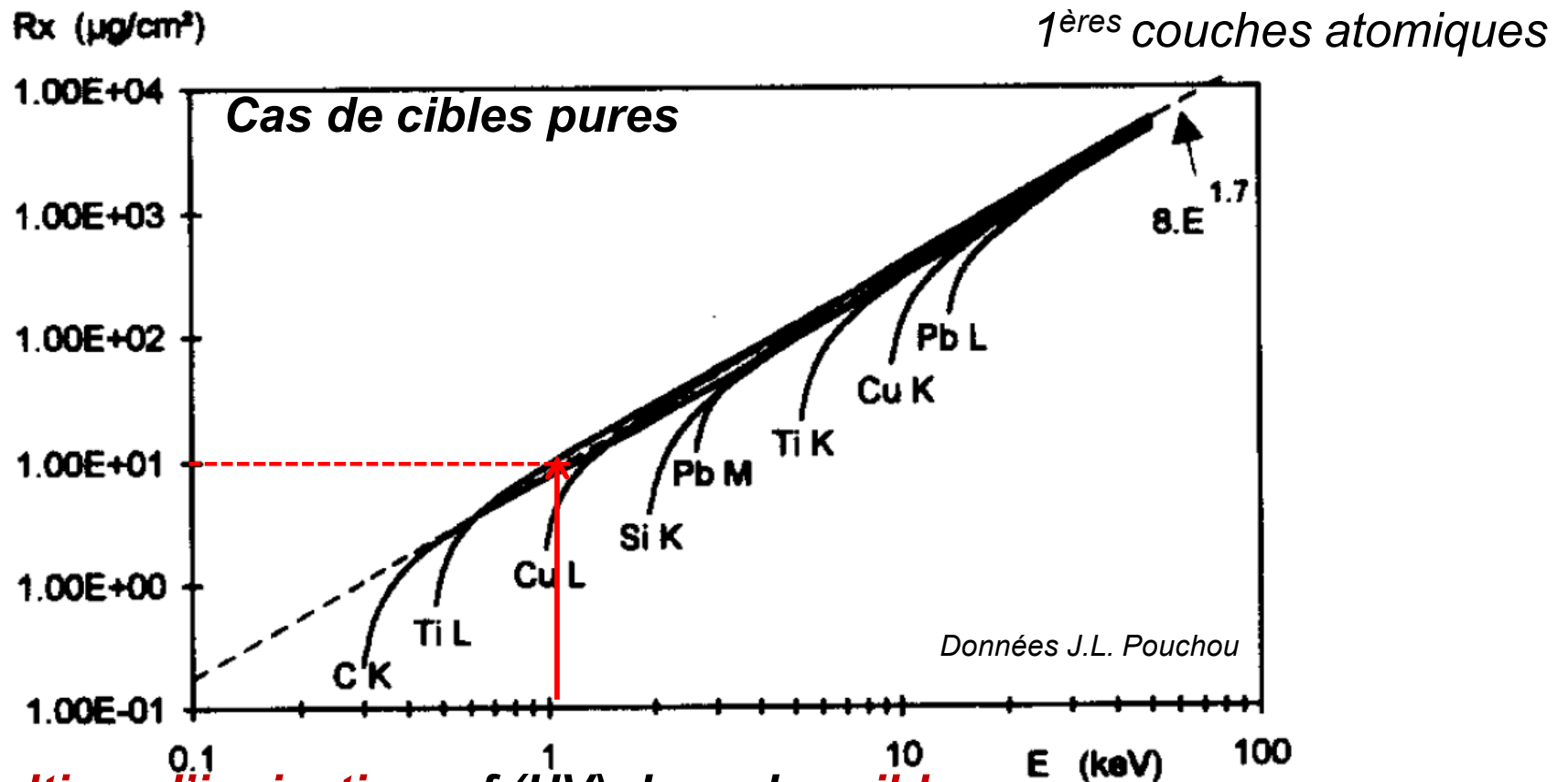
même dans la situation favorable ($E_{e^-} \sim 1 \text{ keV} \rightarrow$ générer RX de faible E_{e^-})

→ profondeur de production des RX ne peut être inférieure à $\sim 10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$
i.e. 10 nm pour matériau de densité $10 \text{ g}/\text{cm}^3$

50-100 nm : solides les plus légers

5-10 nm : solides les plus lourds

⊖ performante que techniques de spectrométrie Auger, de photo-électron, SIMS



Profondeur ultime d'ionisation = $f(HV)$ dans des cibles pures -selon le modèle PAP-

Caractérisation de couches minces de surface :

- Raie de faible Energie
- Basse tension des e^-_{incident}
 - Faible profondeur d'excitation
 - Taux d'excitation des niveaux électroniques suffisant
 - ⇒ rapport pic / fond continu satisfaisant



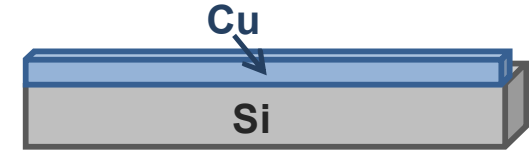
Vol. matière analysé en surface $\ll \mu\text{m}^3$
→ **Sensibilité élevée à la surface**

ray^{ts} de haute En. générés à très faible taux d'excitation :
pas favorable à la détection de couches minces de surface
(voir données quantitatives)

Microanalyse X - Bonne sensibilité à la surface ☺

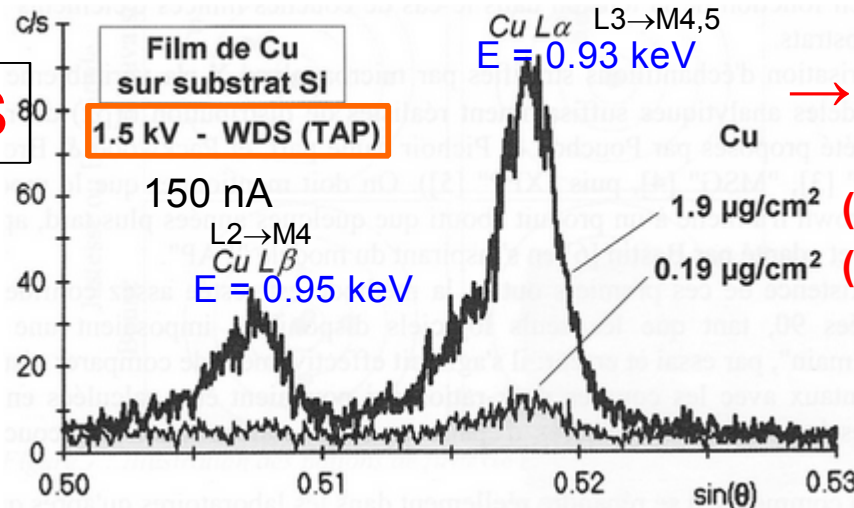
Vol. matière analysé en surface $\ll \mu\text{m}^3$ car sensibilité élevée à la surface

$$E_i^{L^3}(\text{Cu}) = 0,933 \text{ keV} \quad E_i^{L^2}(\text{Cu}) = 0,953 \text{ keV}$$



► Capacité de détection d'une couche mince :

WDS



→ *ray^{ts} de faible En. générés sous faibles V_{acc.}*

1.9 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ($\sim 2 \text{ nm}$) → **pic Cu L α bien prononcé (bon rapport Pic/FC)**

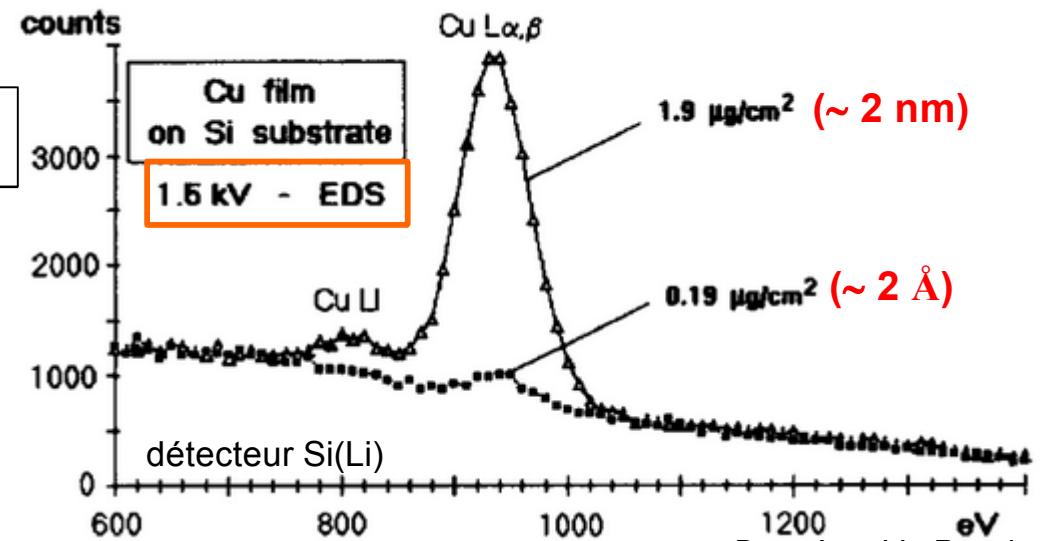
0.19 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ($\sim 2 \text{ \AA}$)

détection encore possible !

Cu 0.19 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (2 \AA) : k-ratio Cu L α : 3.2 % à 1.5 kV, 0.67 % à 3 kV

Moins bon rapport Pic/FC, mais ...

EDS

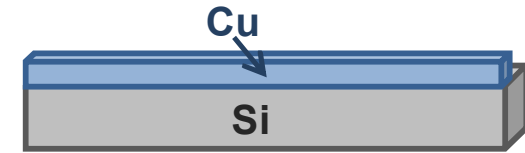


1.9 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ($\sim 2 \text{ nm}$)

0.19 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ($\sim 2 \text{ \AA}$)

Microanalyse X - Bonne sensibilité à la surface ☺

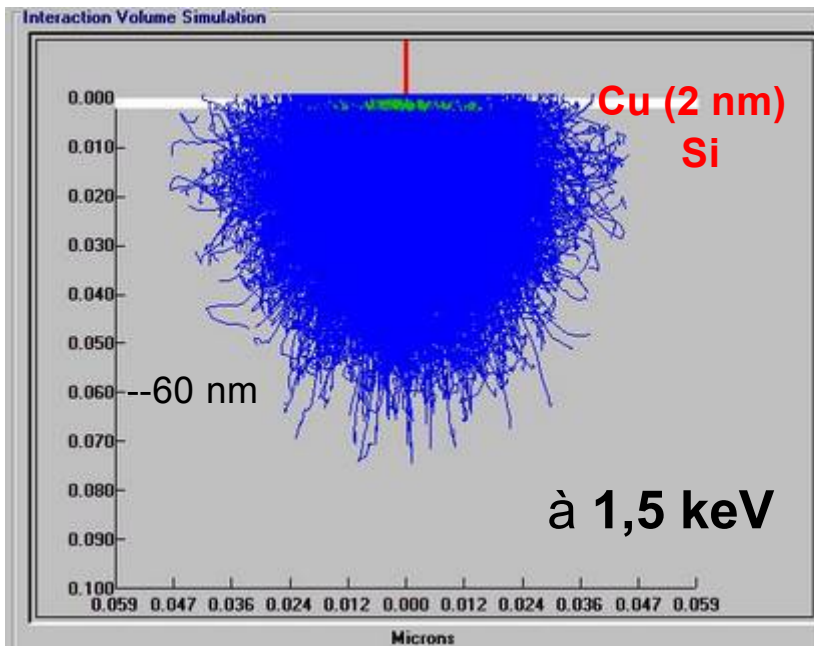
► Capacité de détection d'une couche mince :



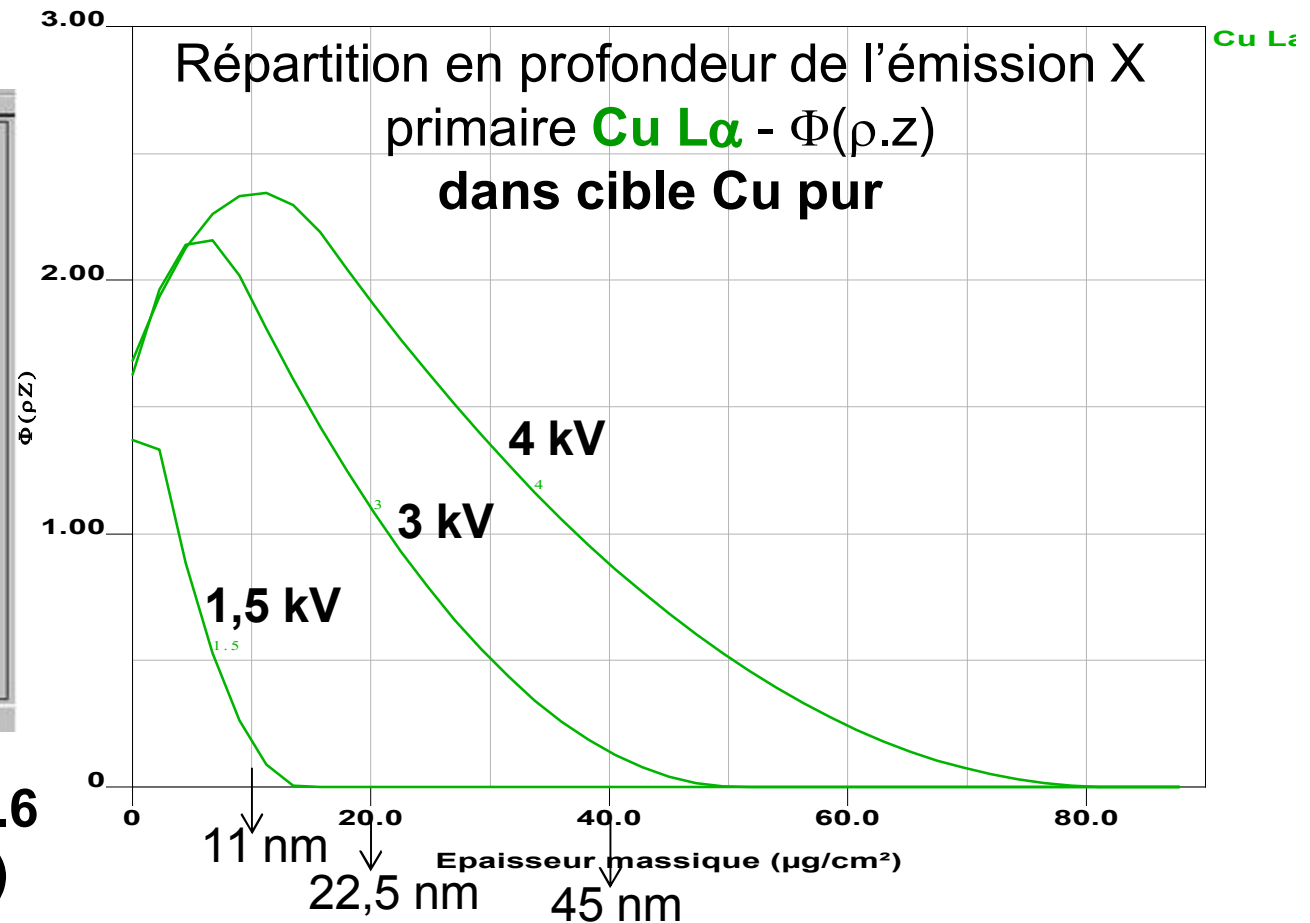
En. Cu $L\alpha = 0.93 \text{ keV}$ Cu $L\alpha: L3 \rightarrow M4,5$

$E_i^{L3}(\text{Cu}) = 0,933 \text{ keV}$

Cu : $8,9 \text{ g/cm}^3$



A 1,5 kV : Taux d'excitation = 1.6
 $L3(\text{Cu})$



Conditions optimales pour caractériser une couche très mince en surface à basse tension

(Données WDS du tableau pour une cible Cu pur)

- pour obtenir : une faible profondeur d'analyse, à basse tension
- un taux de comptage suffisant
- et un rapport Pic/FC raisonnablement élevé → travail avec **Cu L α**

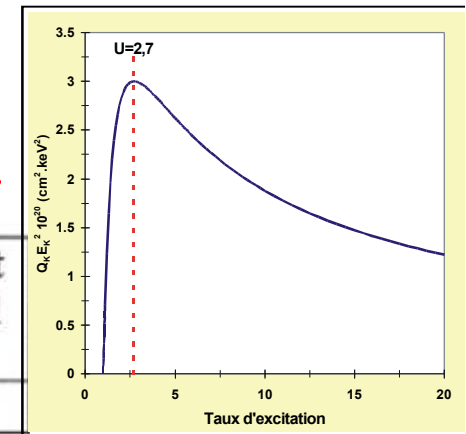
meilleure sensibilité qu'en travaillant en raie Cu K α

$E_i^{L^3}(\text{Cu}) = 0,933 \text{ keV}$
 $E_i^K(\text{Cu}) = 8,98 \text{ keV}$

WDS

A MINIMISER / OPTIMUM: 2 - 3 / SUFFIS+ ELEVE

Raie (seuil d'excitation)	Tension (kV)	Profondeur d'excitation (nm)	Taux d'excitation	Taux de comptage net (coups/s)	Rapport pic/fond	
Cu Lα (0.933 keV)	TAP	10	1.34	160	60	
	100 nA	1.26	20	1.80	700	80
		2.84	50	3.04	2700	100
		3.46	70	3.71	4200	105
		4.10	100	4.40	5800	110
Cu Kα (8.98 keV)	LiF	70	1.05	110	4	
	100 nA	9.46	100	1.08	350	11
		9.70	1500	1.13	1000	24
		10.14	2000	1.18	2000	40
		10.60	3000	1.31	5500	75



Prof. d'excit $^{\theta}$ varie très vite avec $V_{acc.}$
 ↓
 contrôle de l'exploration en profondeur difficile

Conditions optimales pour caractériser une couche très mince en surface à basse tension

Meilleure sensibilité à la surface :



Mais aux raies L des métaux de transition -exposé J. Ruste-

- des **raies L** p. r. aux raies K pour éléments de Z moyen

$$E_i^{M5}(\text{Pb}) = 2,5 \text{ keV}$$

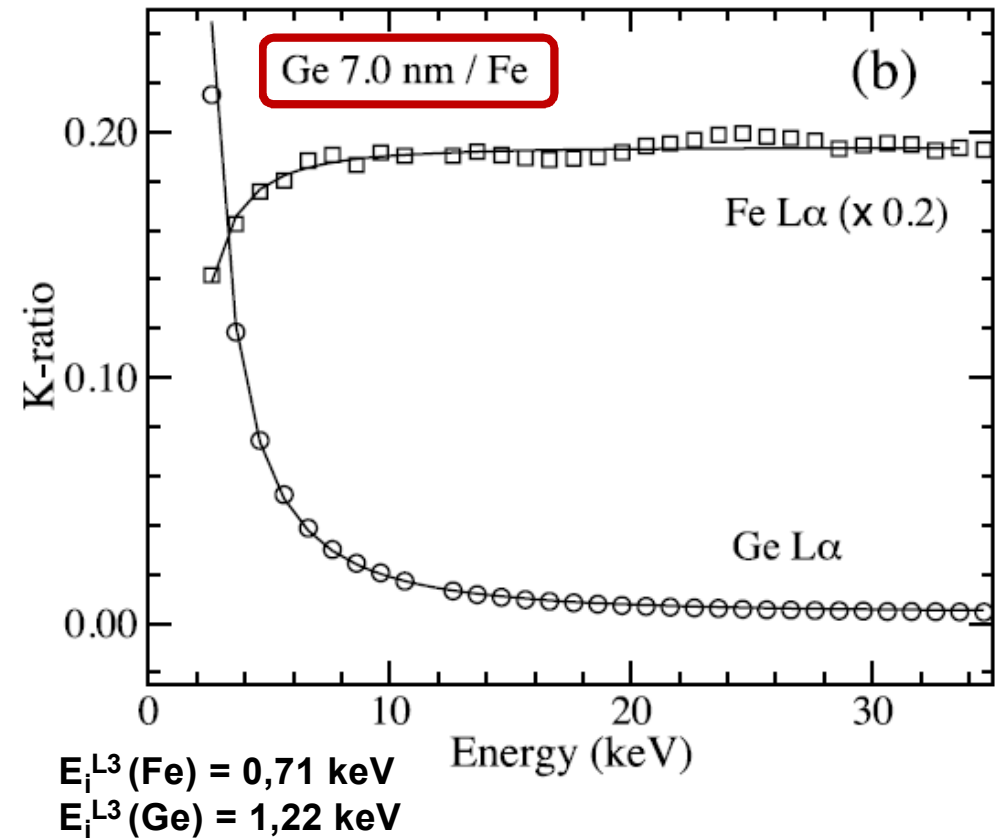
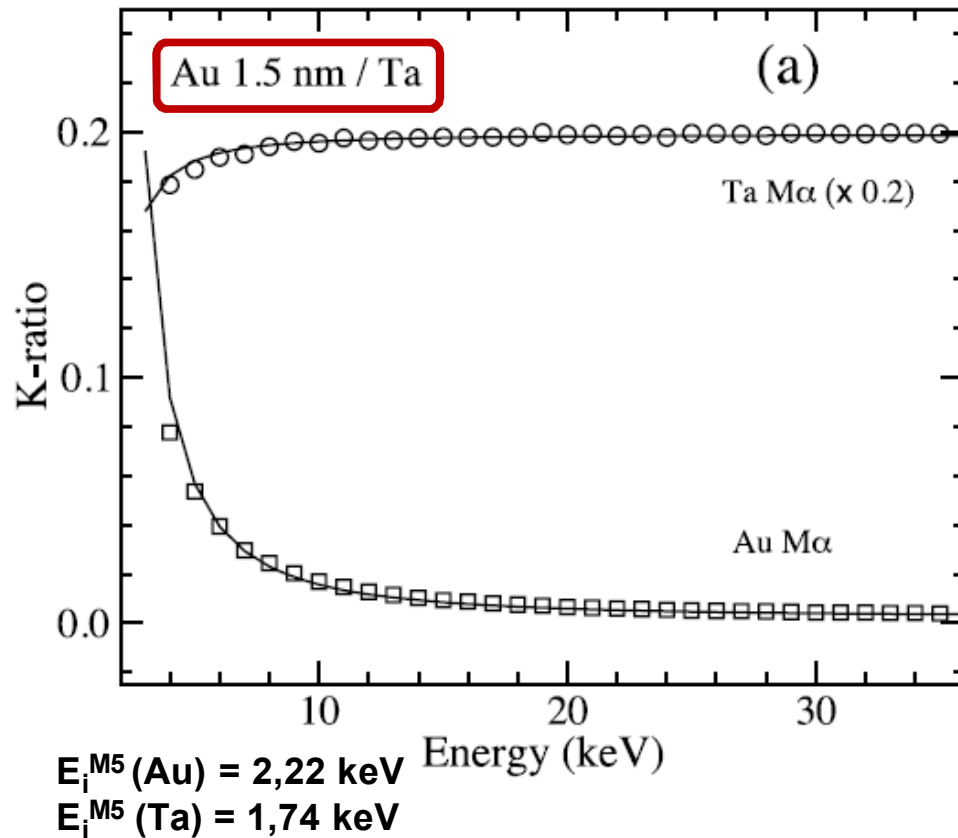
$$E_i^{L3}(\text{Pb}) = 13,05 \text{ keV}$$

- des **raies M** p.r. aux raies L pour éléments de Z élevé

Line (critical energy)	Accelerating voltage (kV)	Profondeur d'excitation (nm)	Taux d'excitation	Taux de comptage coups / s.	Rapport Pic / Fond Continu
Pb Mα (2.5 keV)	2.7	15	1.08	10	5
	2.8	20	1.12	25	12
	3.7	50	1.48	40	50
Pb Lα (13.05 keV)	13.8	150	1.06	140	0.5
	14.2	200	1.09	320	1.1
	15.0	300	1.15	1050	2.9

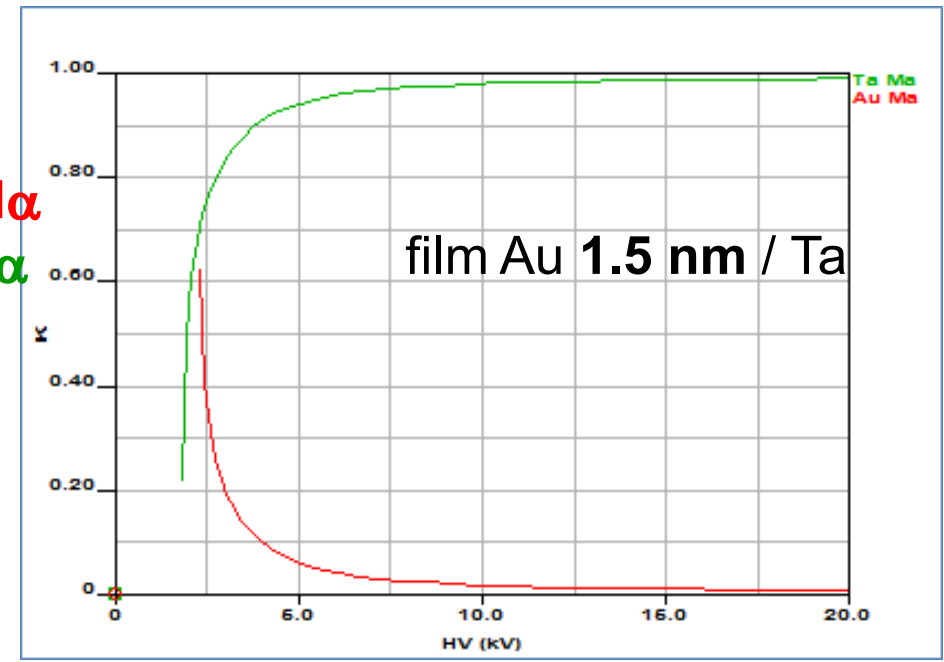
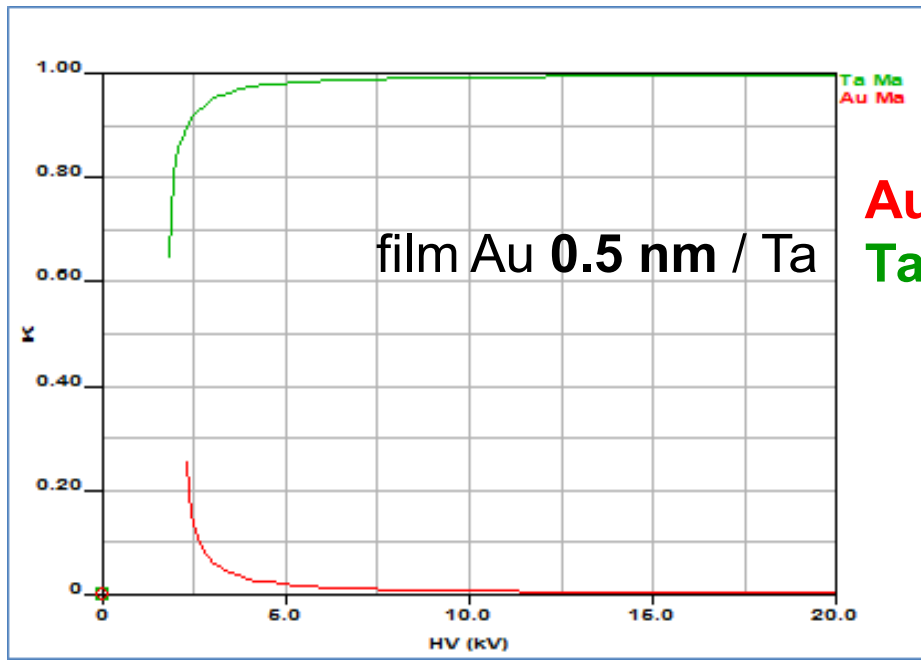
Conditions optimales pour caractériser une couche très mince en surface à basse tension

Evolution des k-ratios en fonction de l'énergie des e⁻ incidents



Quand $V \uparrow$:
***k-ratio* sont moins sensibles aux variations d'épaisseur du film**

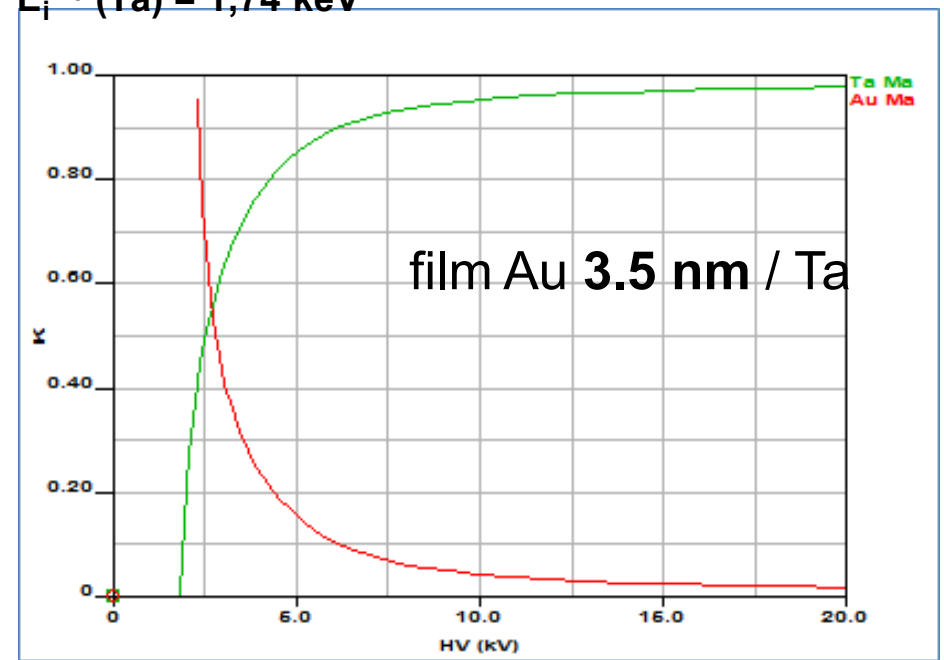
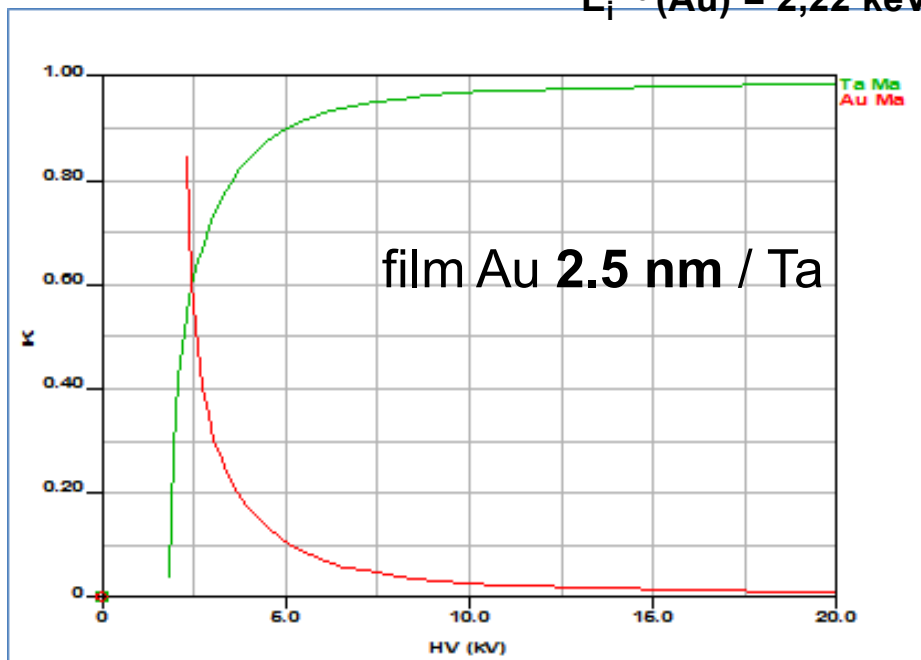
Quand $V \uparrow$:
k-ratio sont moins sensibles aux variations d'épaisseur du film



Au $M\alpha$
 Ta $M\alpha$

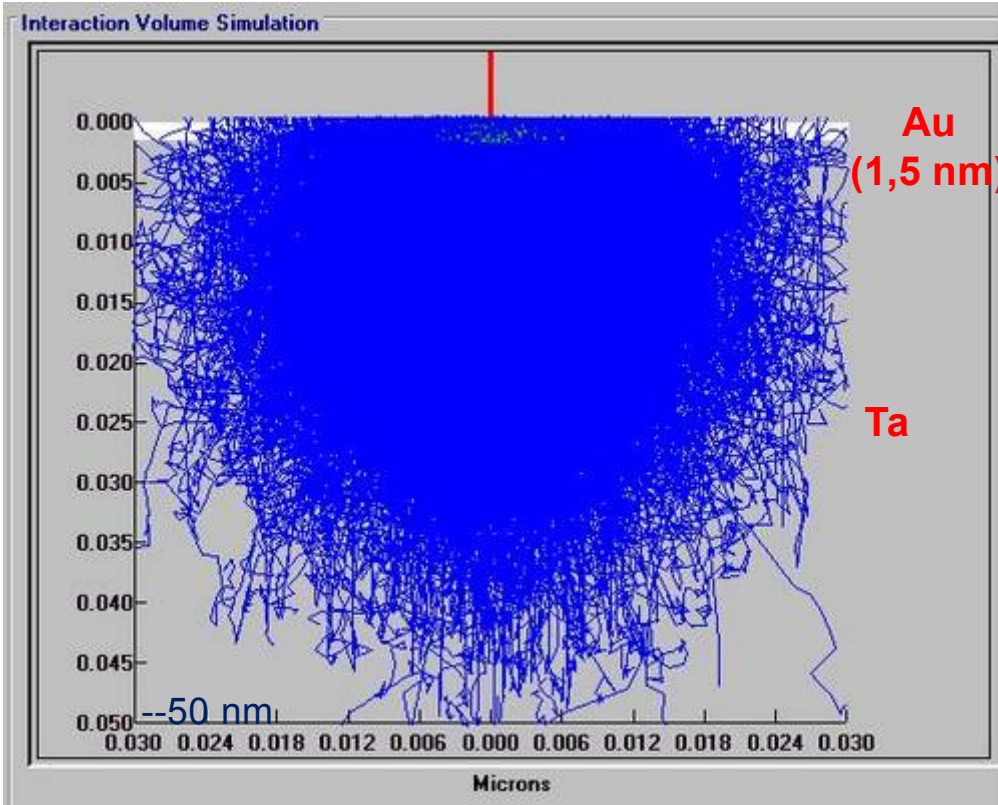
$E_i^{M5}(\text{Au}) = 2,22 \text{ keV}$

$E_i^{M5}(\text{Ta}) = 1,74 \text{ keV}$



Film Au 1,5 nm / Ta à 3 keV

Au : 19.3 g/cm³

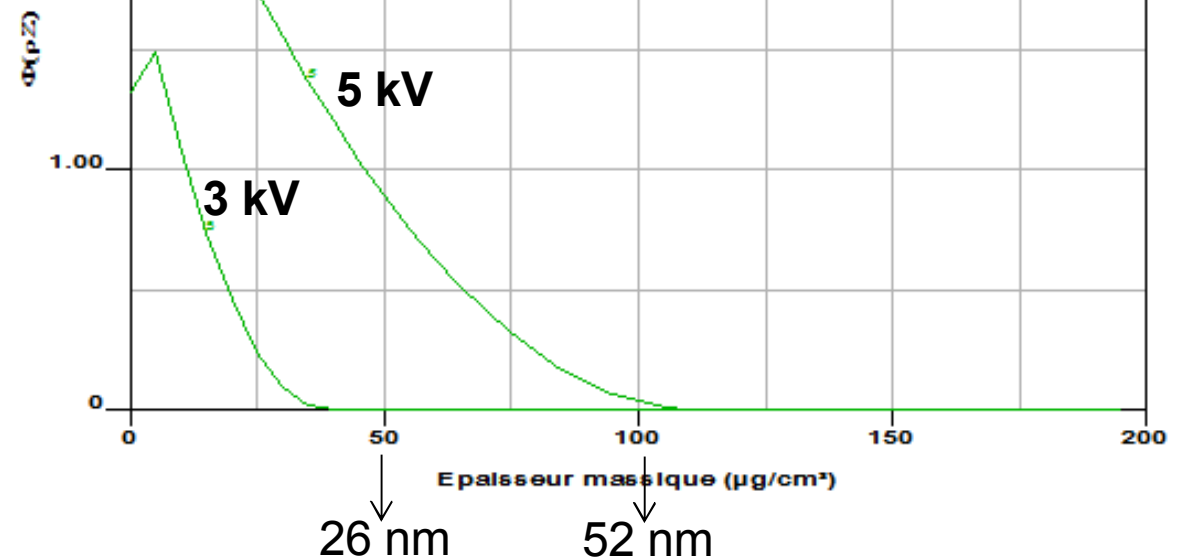


En. Au M α = 2,12 keV

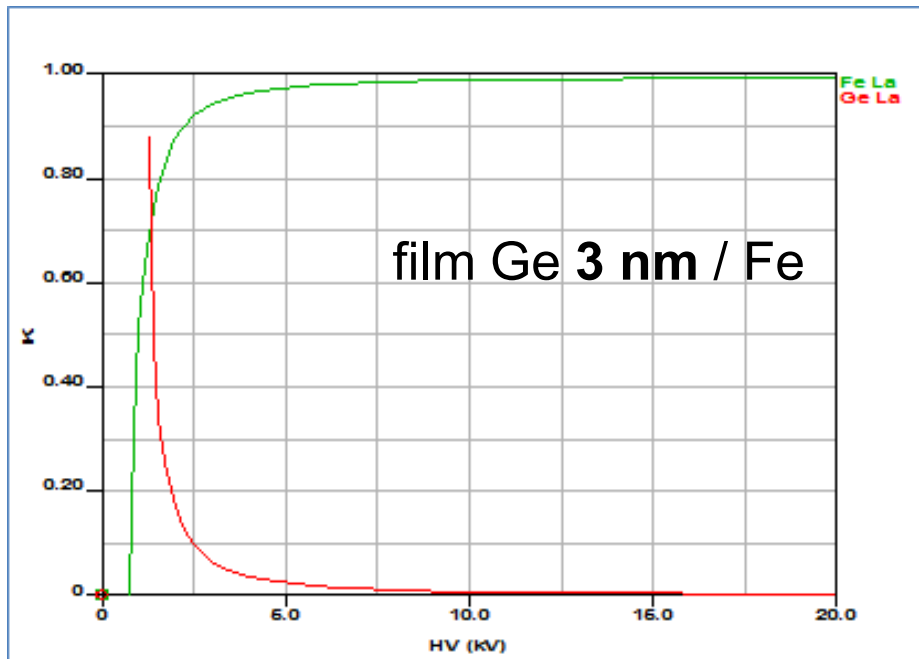
E_i^{M5} (Au) = 2,22 keV

Répartition en profondeur de l'émission X primaire Au M α - $\Phi(\rho.z)$ dans cible Au pur

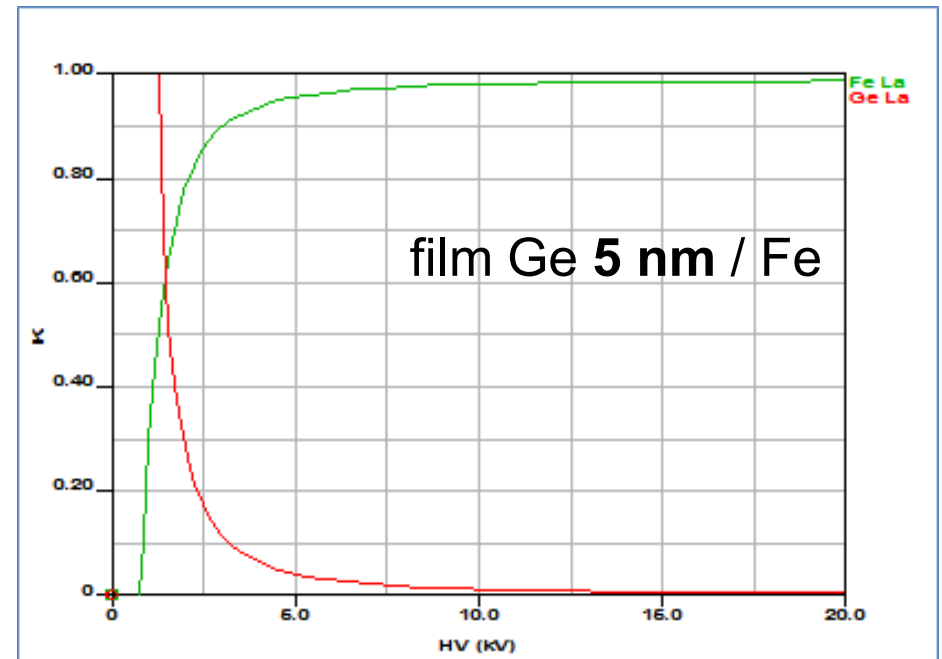
A 3 kV : Taux d'excitation = 1.35
M⁵(Au)



Quand $V \uparrow$:
k-ratio sont moins sensibles aux variations d'épaisseur du film

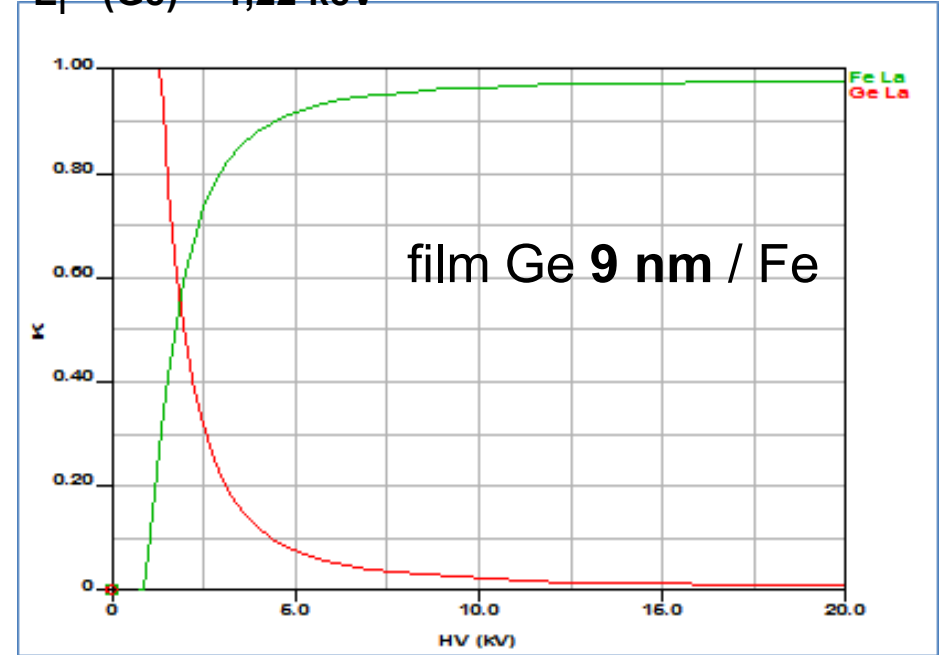
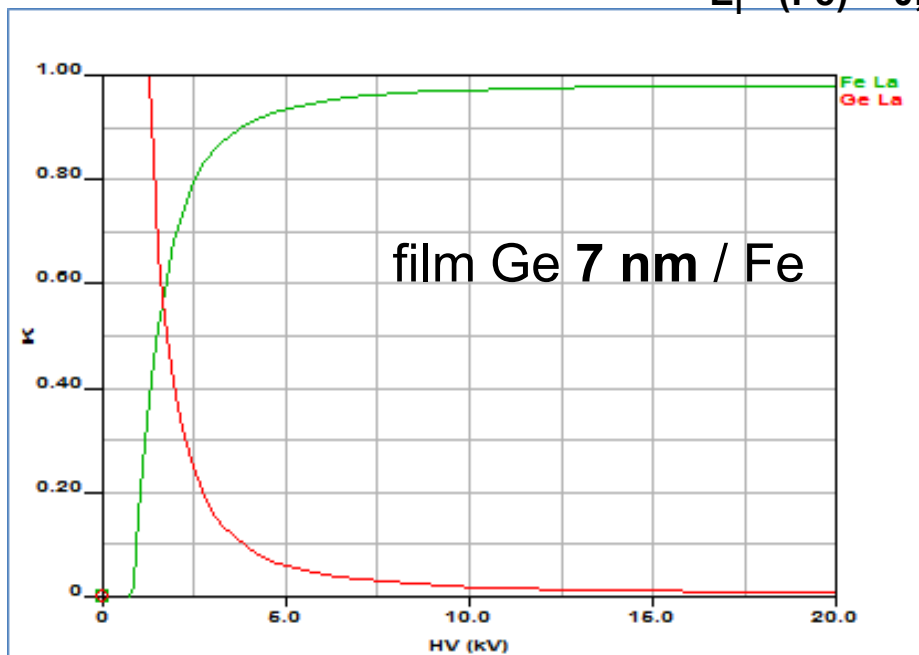


Ge L α
Fe L α



$E_i^{L3}(\text{Fe}) = 0,71 \text{ keV}$

$E_i^{L3}(\text{Ge}) = 1,22 \text{ keV}$



Sensibilité à la surface de la microanalyse X

Analyse à basse tension : Attention à la **préparation de la surface**



Haute sensibilité à la surface



préparation rigoureuse des échantillons et des témoins



**éviter erreurs liées à la pollution de surface
involontaire et incontrôlée**

(pollution, oxydation, contamination sous le faisceau,..)

Sensibilité à la surface – Préparation d'échantillon

Ech. Al poli mécaniquement
 → oxyde (Al_2O_3 , ép. ~ 5 nm) formé
 à la surface

←
 Cas de cette couche
 d'oxyde

k-ratio O $K\alpha$:

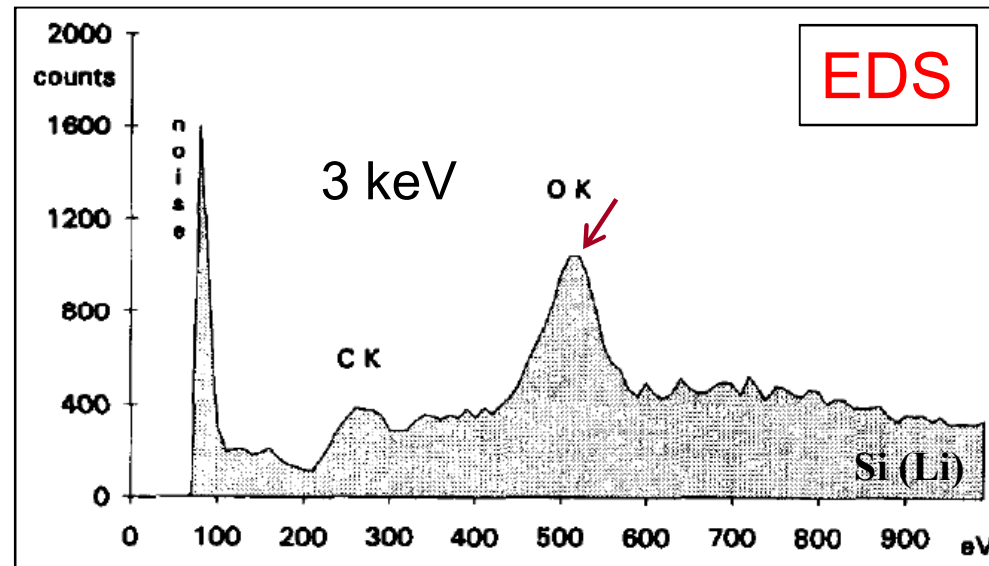
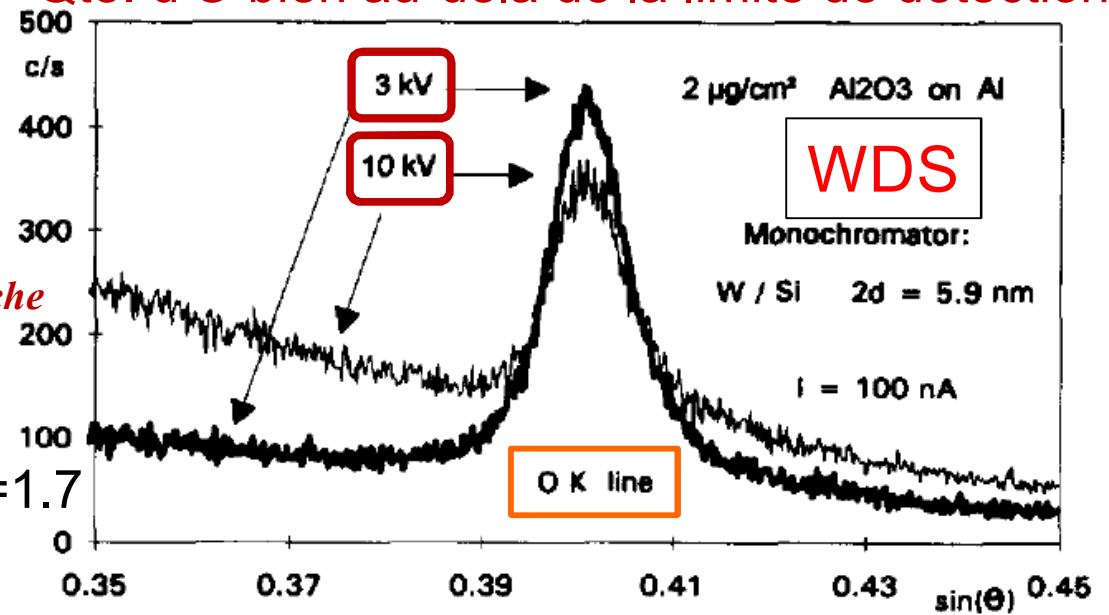
3,5 % à 3 kV

1,3 % à 5 kV

0,4 % à 10 kV

Pic/FC_{WDS} = 5 Pic/FC_{EDS} = 1.7

Qté. d'O bien au-delà de la limite de détection



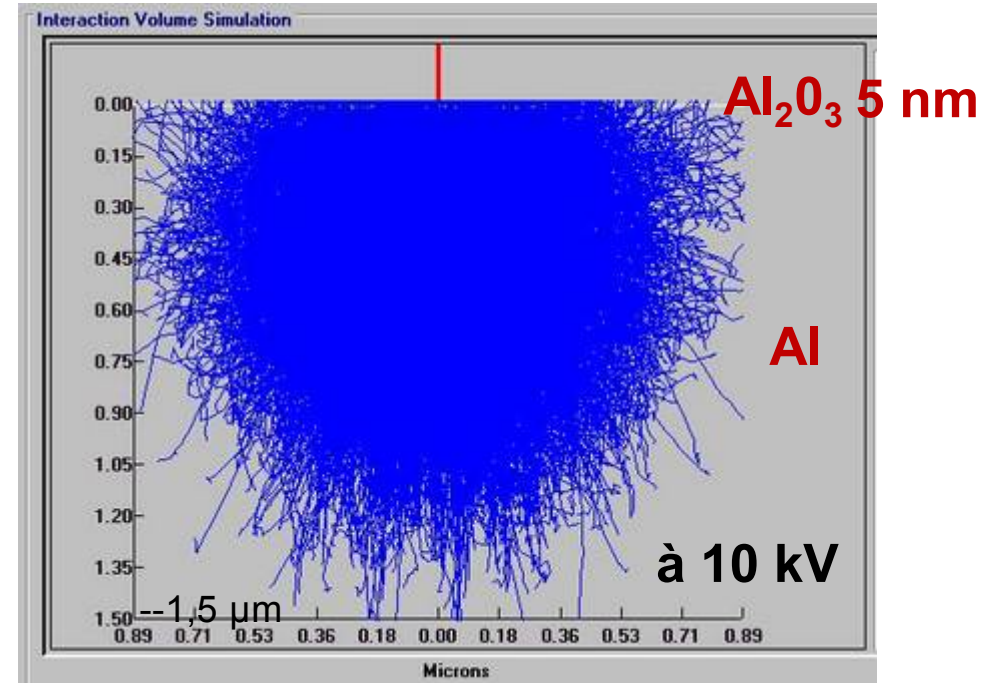
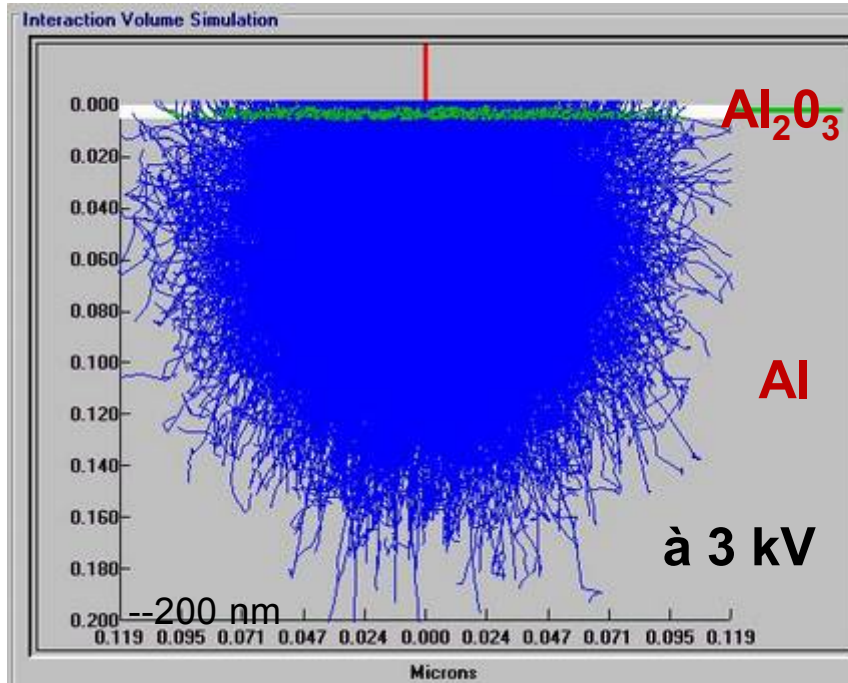
En. O $K\alpha$ = 0,52 keV

► Même pour les éléments très légers : sensibilité élevée à la surface

Ech. Al poli mécaniquement
→ oxyde (Al_2O_3 , ép. ~ 5 nm) formé à la surface

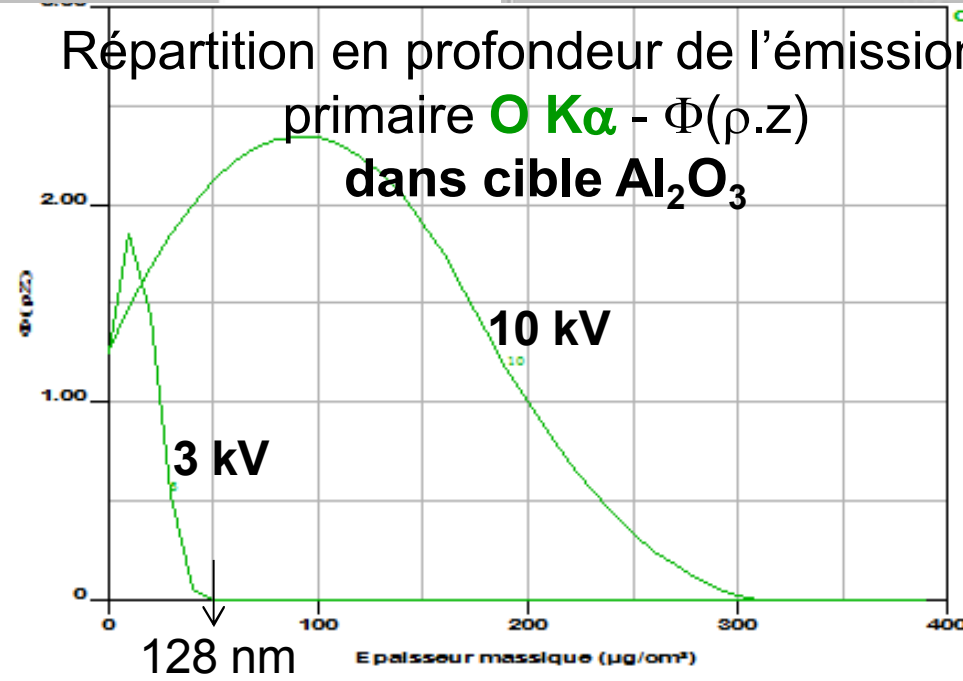
$E_i^{K(O)} = 0,53$ keV

alumine : $3,9$ g/cm³



Répartition en profondeur de l'émission X

primaire $\text{O K}\alpha$ - $\Phi(\rho.z)$
 dans cible Al_2O_3



En. $\text{O K}\alpha = 0,52$ keV

A 3 kV :
 Taux d'excitation = 5.6
 $K(O)$


Sensibilité à la surface de la microanalyse X

Analyse à basse tension : Attention à la préparation de la surface

**Analyse d'une couche (composé Zn) « fraîchement » élaborée
(supposée parfaitement propre)**

Témoin utilisé : « vieux » témoin Zn déclaré pur, mais oxydé !

Tableau : erreur relative sur $I_{\text{éch}}/I_{\text{témoin}}$ **Zn L α** , liée à l'oxydation du témoin Zn



ZnO thickness (nm)	2 keV	3 keV	5 keV	10 keV	15 keV	20 keV	30 keV	40 keV
5	7.7%	3.3%	1.35%	0.6%	0.45%	0.4%	0.36%	0.35%
10	16.2%	7.1%	2.8%	1.2%	0.9%	0.8%	0.73%	0.7%
20	30%	15.2%	6.1%	2.5%	1.8%	1.6%	1.5%	1.4%

Calculs - modèle XPP - doc^t J.L. Pouchou

$$E_i^{L^3}(\text{Zn}) = 1,02 \text{ keV}$$

$$E_i^K(\text{O}) = 0,53 \text{ keV}$$

$$\text{En. Zn L}\alpha = 1,01 \text{ keV}$$

COMMENT CARACTÉRISER

QUANTITATIVEMENT

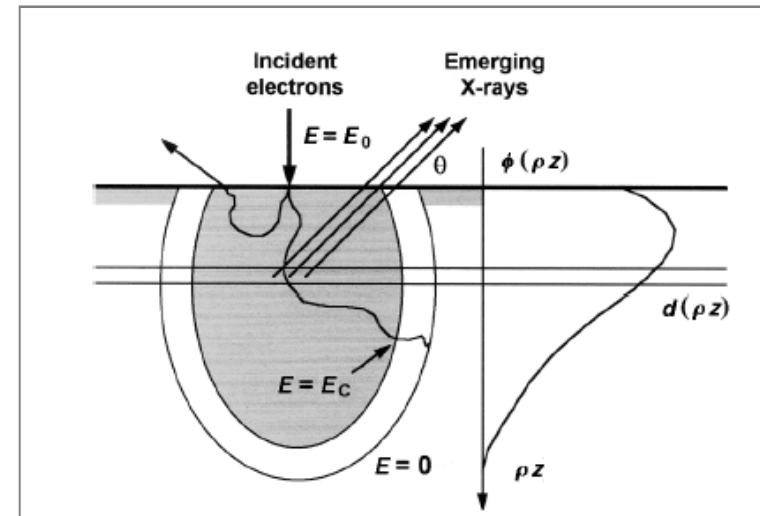
CES COUCHES MINCES DE SURFACE ?

Logiciels d'analyse de couches minces / multicouches

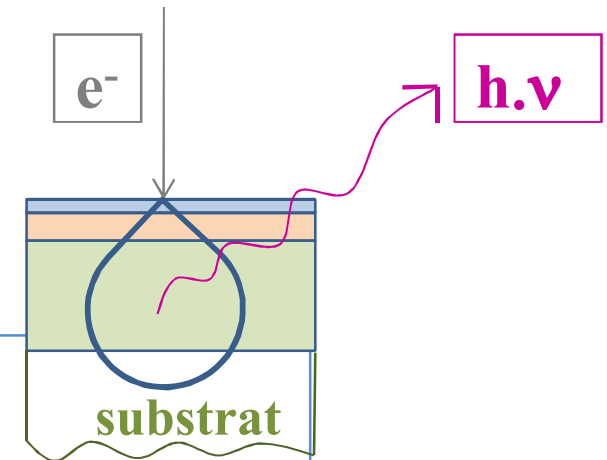
HISTORIQUE :

◆ Méthode d'analyse des échantillons stratifiés développée au début des années 1990

- adaptation des modèles $\Phi(\rho.z)$ définis initialement pour éch. homogènes
- mise au point d'un algorithme (J.-L. Pouchou)
 - résolution des cas d'analyse par itération automatique
- intégré dans logiciel STRATA (J.-L. Pouchou) commercialisé en 1991
- logiciel Xfilm (Claude Merlet) - 1995
- logiciel STRATAGem (J.-L. Pouchou) - 2002



Logiciels d'analyse de couches minces / multicouches



- calcul :
des épaisseurs massiques ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
et des compositions des couches
et la composition du substrat si nécessaire

- simulations :
dont les résultats peuvent être directement
appliqués à la mesure de l'échantillon



On définit la composition et l'épaisseur supposées de(s) couche(s)
→ **détermination des tensions d'analyse**

Calcul des épaisseurs massiques et des compositions des couches

PRINCIPE :

Définition de la structure →

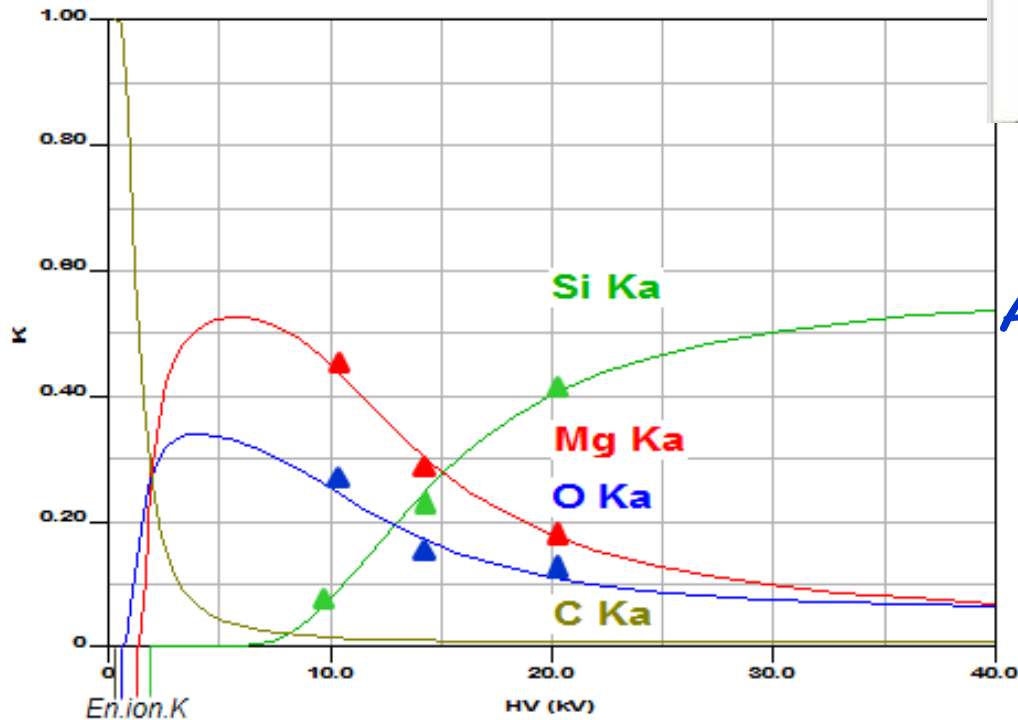
Description de l'Echantillon		Exemple :						
Couche	Elément	Conc	# atomes	Ep. massique (µg/cm²)	Epaisseur (nm)	Densité		
1	C	k 1.0000	1.0000	k 3.40	15.00	2.27		
2	O	u 0.0000	0.0000	u 3.60	10.00	3.60		
	Mg	u 0.0000	0.0000					
Substrat	Si	k 1.0000	1.0000					

Importation des Int. relatives mesurées

anal.	Elément	Raie	Standard	HVstd	HVx	Ix/Istd	Kratio	Itér	Affi
<input checked="" type="checkbox"/>	Si	Ka	Si	10.50	10.50	0.0800	0.0800	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
				14.50	14.50	0.2200	0.2200	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
				20.40	20.40	0.4100	0.4100	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
<input checked="" type="checkbox"/>	Mg	Ka	MgO_C	10.50	10.50	0.4500	0.2265	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
				14.50	14.50	0.2900	0.1358	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
				20.40	20.40	0.1800	0.0718	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
<input checked="" type="checkbox"/>	O	Ka	MgO_C	10.50	10.50	0.2800	0.0752	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
				14.50	14.50	0.1400	0.0314	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
				20.40	20.40	0.1200	0.0200	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

Hypothèses :

*couche de composition uniforme (pas de gradient)
interfaces abruptes (pas de diffusion, pas de rugosité,*



Par une procédure itérative :
Ajustement des Compositions et Ep.massiq.

→ bon accord entre :

Courbes des k-ratio calculés en fct. de tension pour Compo. et Ep. massiques déterminées et les valeurs mesurées

Outil de simulation : détermination des tensions d'analyse

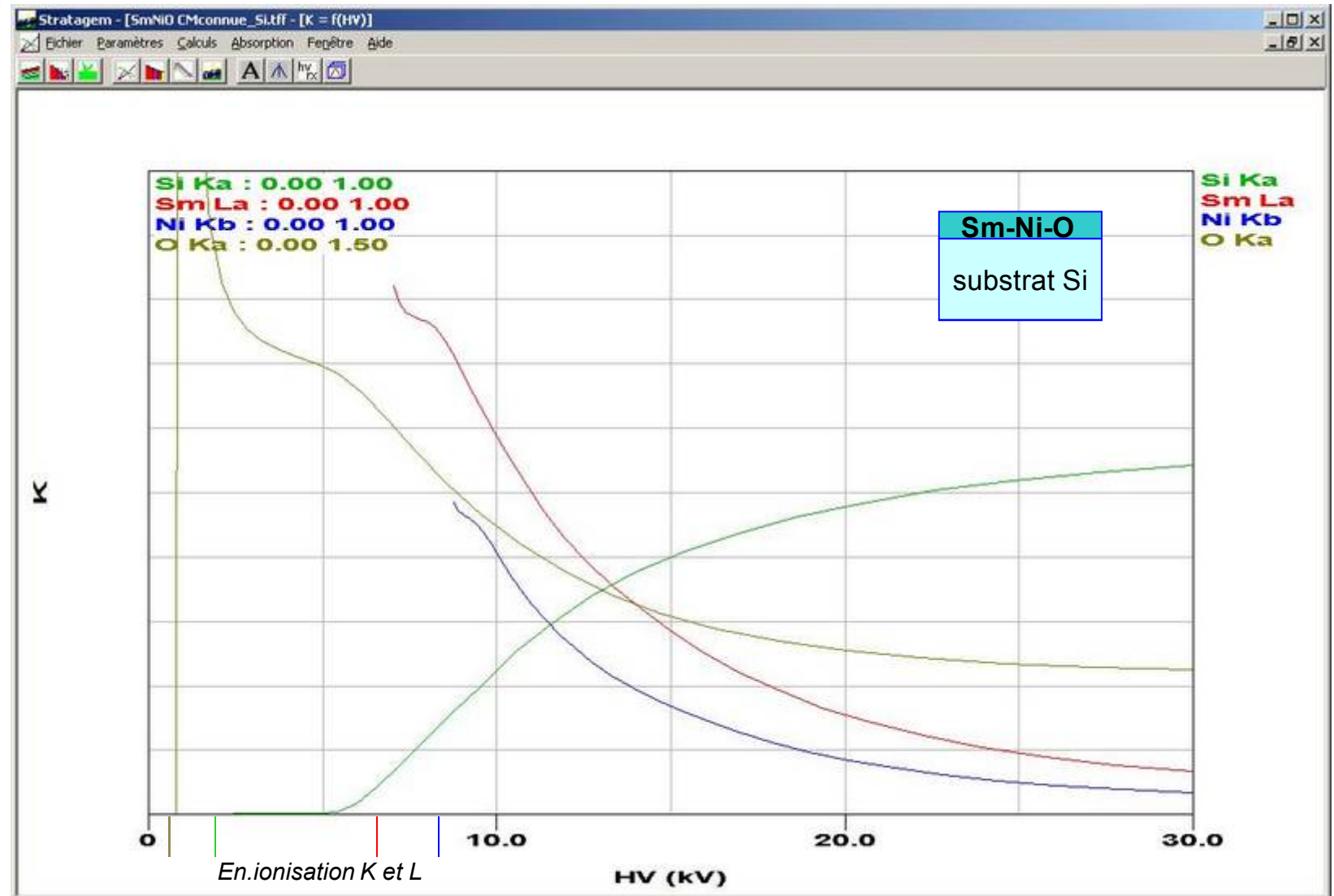
Stratagem - [SmNiO CMconnue_Sl.tif]

Fichier Paramètres Calculs Absorption Fenêtre Aide

Exemple :

Description de l'échantillon

Couche	Élément	Conc	# atomes	Ep. massique (µg/cm²)	Épaisseur (nm)	Densité
1	C	k 1.0000	1.0000	k 3.40	15.00	2.27
2	O	k 0.2050	12.0000	k 100.	100.0	10.0
	Ni	k 0.3134	5.0000			
	Sm	k 0.4816	3.0000			
Substrat	Si	k 1.0000	1.0000			



Exemple d'application

à l'analyse

de couches minces de surface

Même élément présent dans plusieurs couches

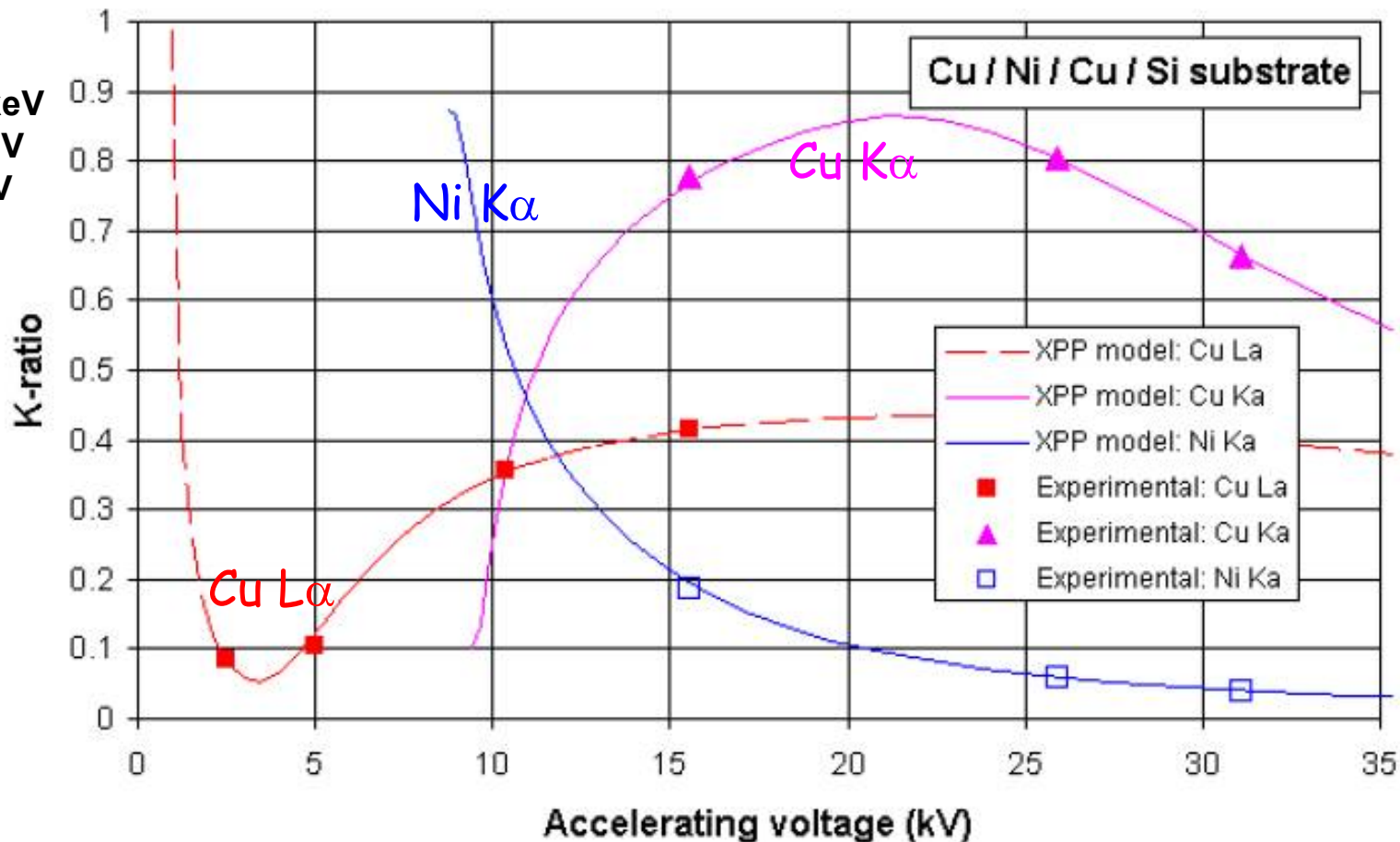
Cu 1.7 nm
Ni 50 nm
Cu 900 nm
substrat Si

couche fine de Cu en surface

couche de Cu en profondeur

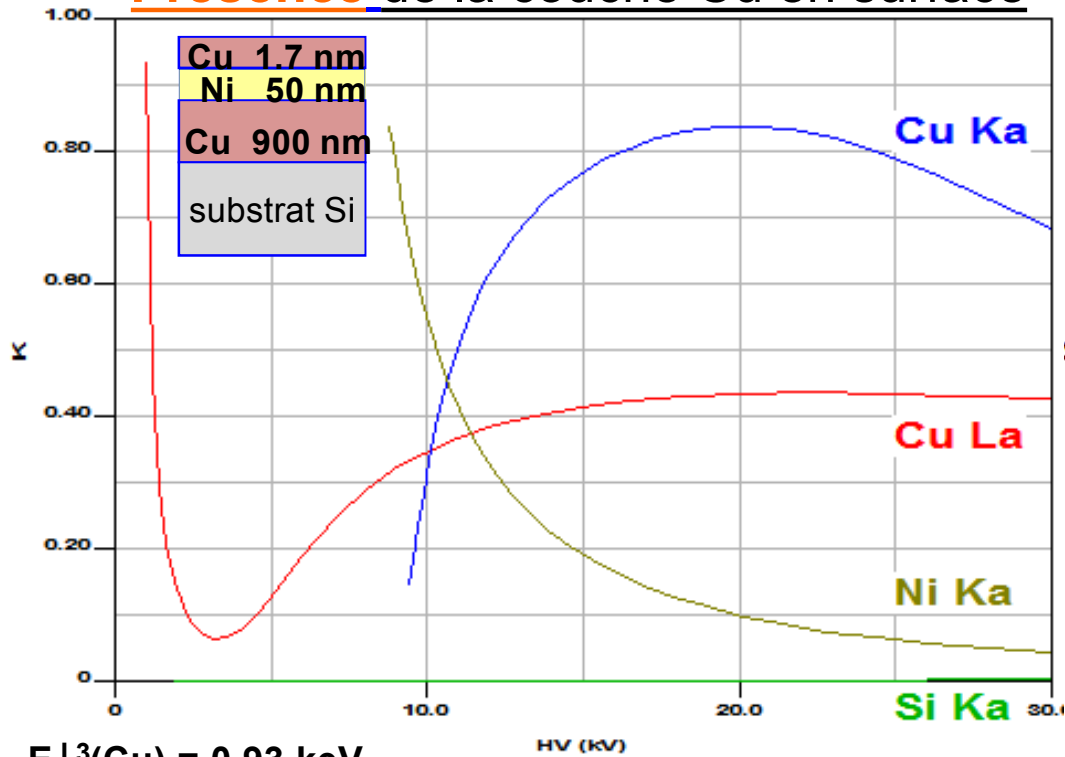
Courbes des k-ratio Cu $L\alpha$ → pour $V < 3$ kV :
indice de la présence de la couche de surface

$E_i^{L^3}(\text{Cu}) = 0,933$ keV
 $E_i^K(\text{Cu}) = 8,98$ keV
 $E_i^K(\text{Ni}) = 8,33$ keV



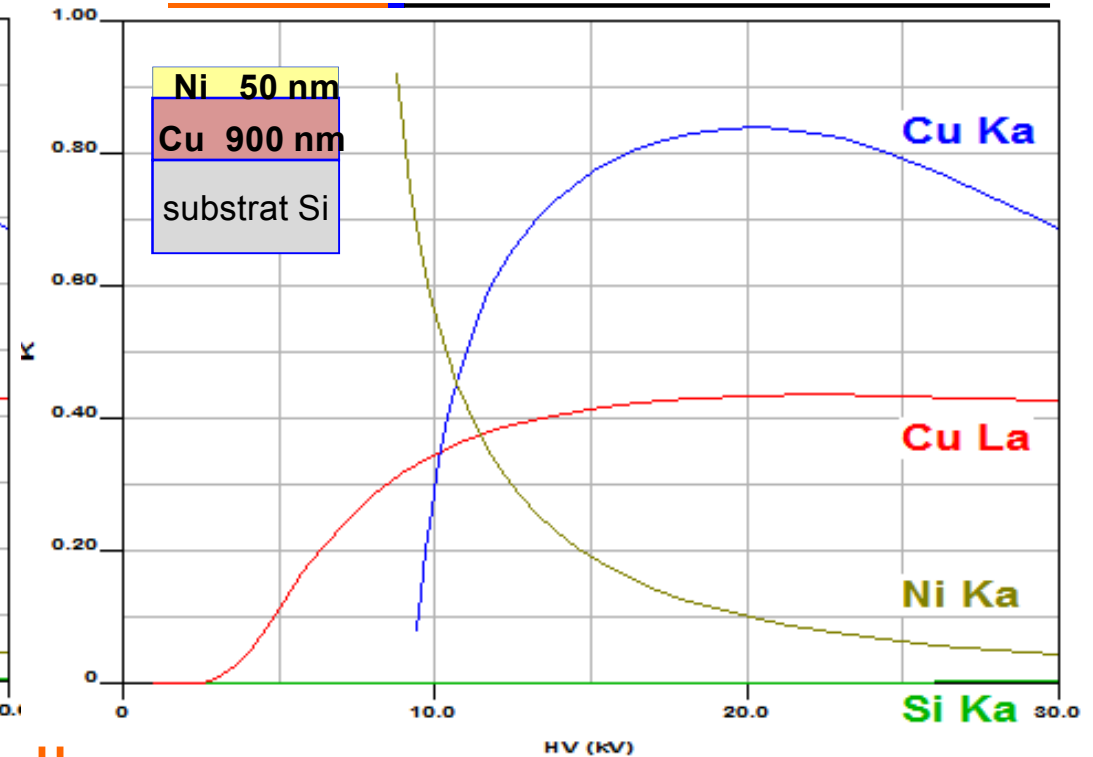
Même élément présent dans plusieurs couches

Présence de la couche Cu en surface



$E_i^{L3}(\text{Cu}) = 0,93 \text{ keV}$
 $E_i^K(\text{Cu}) = 8,98 \text{ keV}$
 $E_i^K(\text{Ni}) = 8,33 \text{ keV}$

Absence de la couche Cu en surface



Analyse d'un même élément (Cu) avec plusieurs raies

Info. sur la surface → raie $L\alpha$
 Info. sur la profondeur → raie $K\alpha$

Données Expérimentales		
anal.	Elément	Raie
<input checked="" type="checkbox"/>	Si	Ka
<input checked="" type="checkbox"/>	Cu	La
<input checked="" type="checkbox"/>	Ni	Ka

Importation des k-ratio mesurés

Conclusion

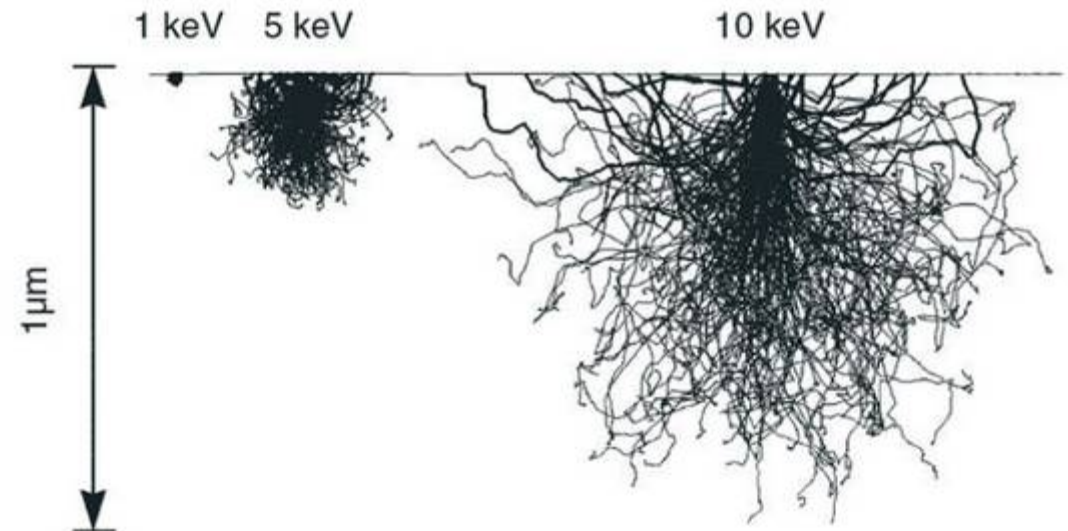
- Depuis les années 1990 :

diverses expériences réalisées dans l'analyse des couches minces et multi-couches

→ méthode d'analyse X des échantillons stratifiés

-avec un programme dédié-
arrivée à maturité

► Méthode performante
pour l'analyse de couches de surface à basse tension

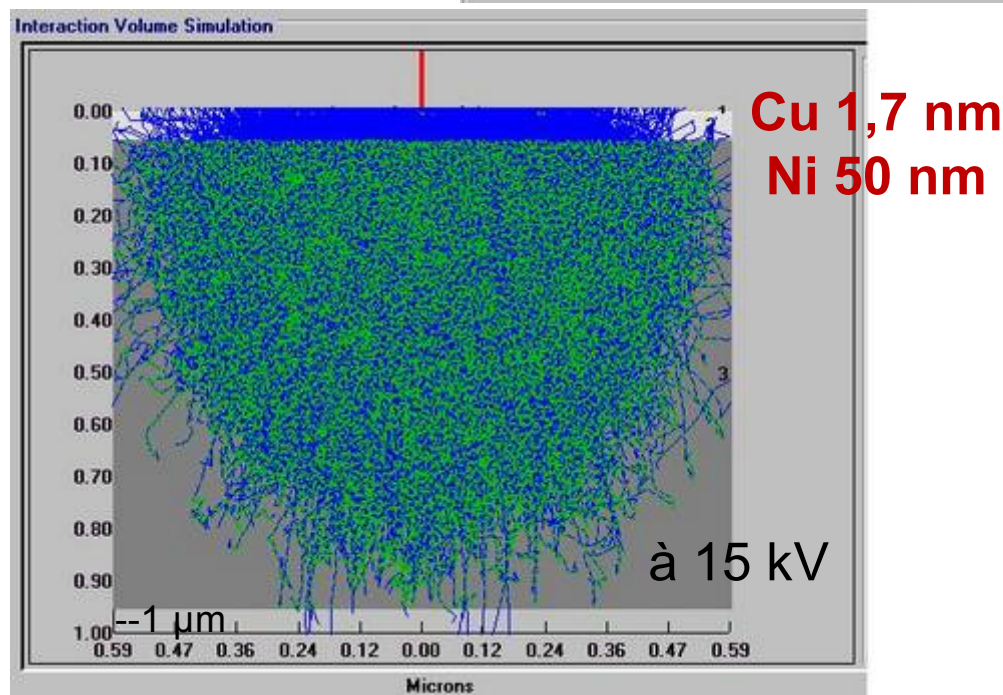
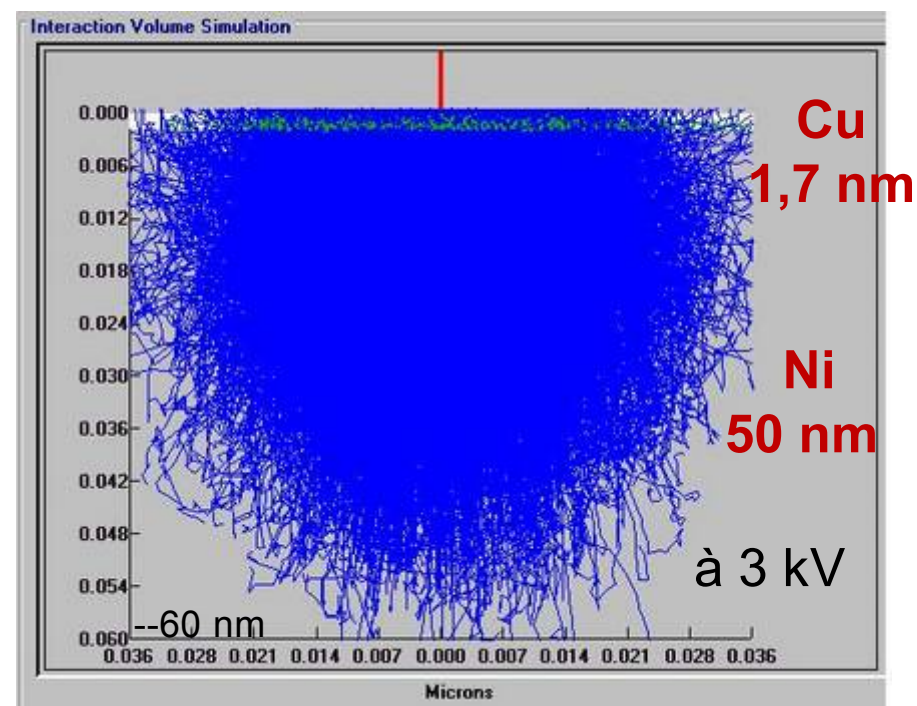
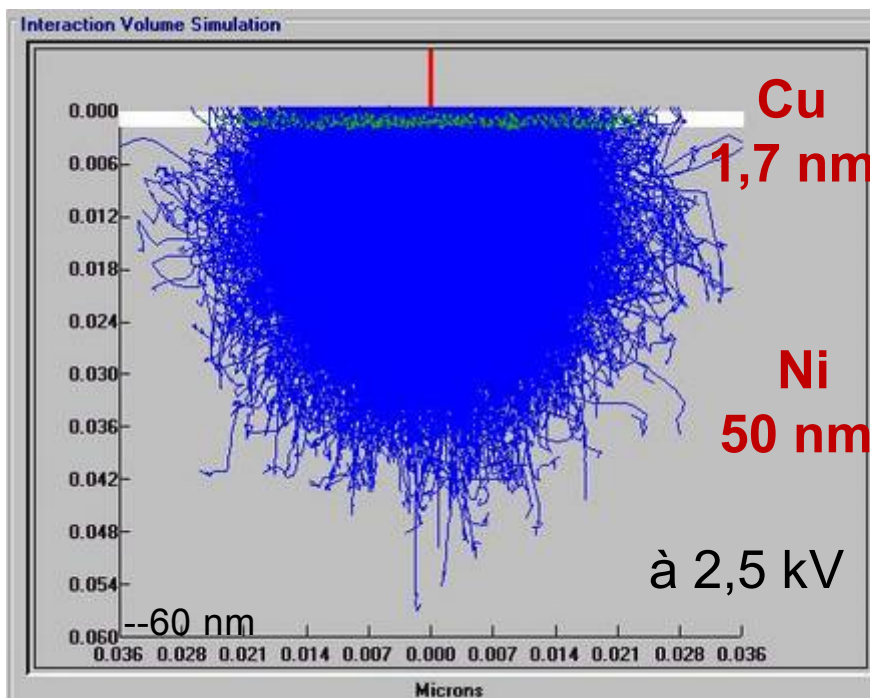


Conclusion

Conclusion I

Sample	Difficulty	Uncertainty	
		Concentration	Thickness
Ti-Al-Mg Si	Easy	1-2%	2-5%
Ti-Al-Mg Fe-Cu Si	Easy	1-2% (1 Layer) 3-4% (2 Layer)	2-4% 5%
Si-O Si	Difficult Graphical Simulation Trial & Error Approach	> 2%	>5%
Si-O Si-C-O Si	Extremely Difficult Graphical Simulation Trial & Error Approach	>5% >5%	>10% >10%

Cu 1,7 nm / Ni 50 nm / Cu 900 nm / Si



Conclusion

Depuis les années 1990 :

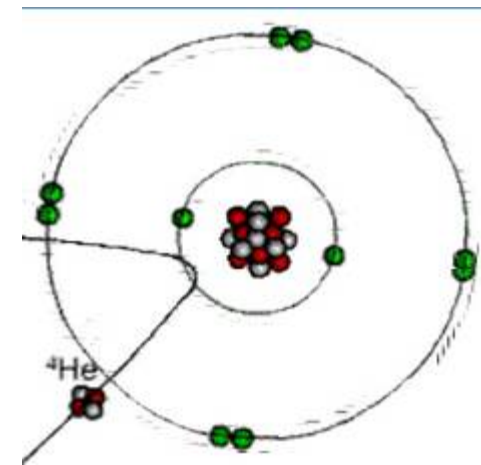
diverses expériences réalisées dans l'analyse des couches minces et multi-couches

→ méthode d'analyse arrivée à maturité

Précision sur la détermination :

- d'épaisseur de couche superficielle ~ 5 %
- de la composition de couches minces ~ celle de l'analyse d'éch. homogènes

Niveau de performance équivalent à celui de la technique $R_{utherford}B_{ack}S_{cattering}$



T. Calligaro, C2RMF