

ANALYSE D'ÉCHANTILLONS STRATIFIÉS (couches minces et multi-couches)

Florence ROBAUT

- *Lab. SIMaP - Univ. Grenoble Alpes, CNRS, GrenobleINP*
- *Plateforme de caractérisation de Grenoble INP - CMTC*

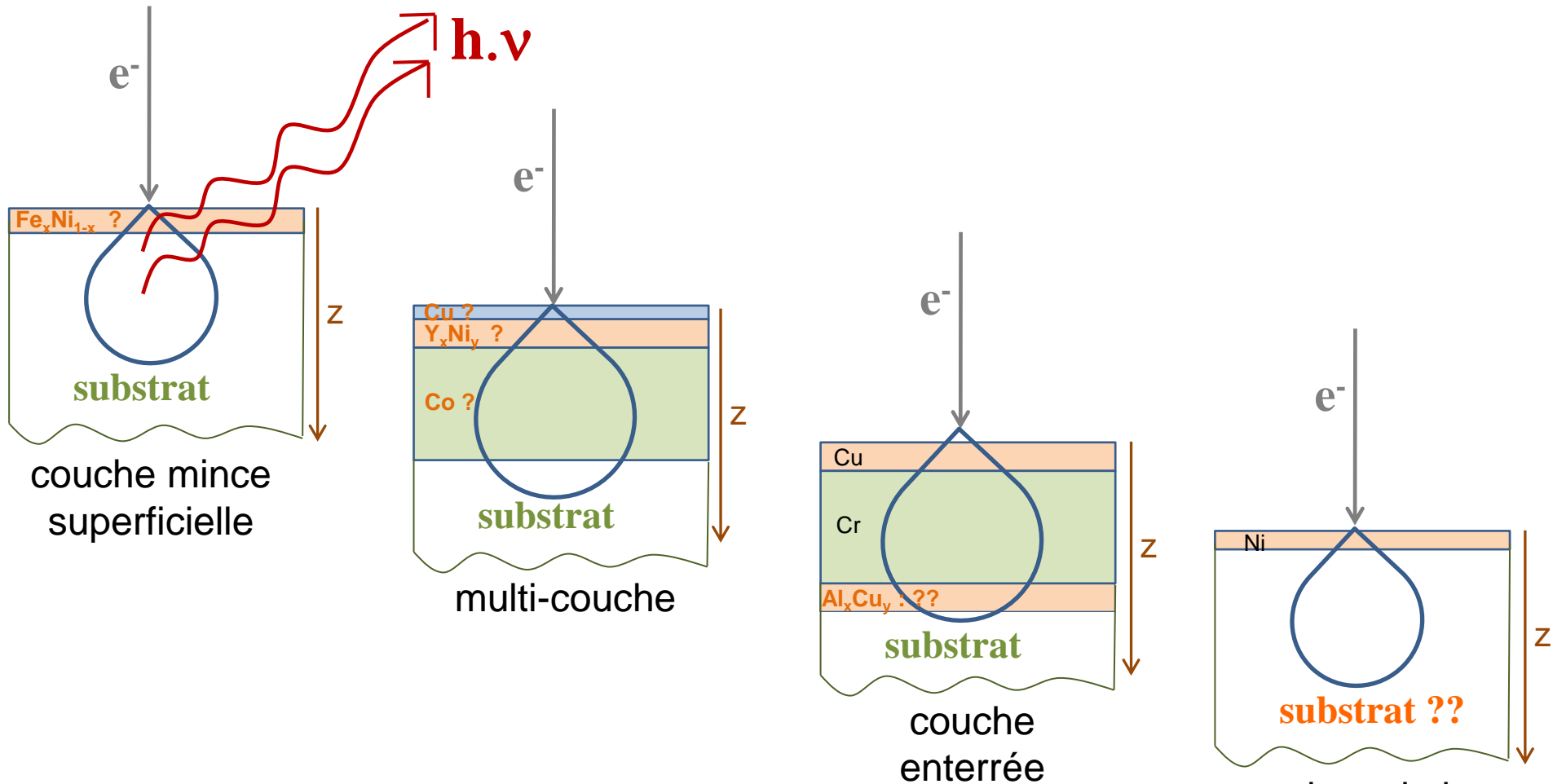
Analyse d'échantillons stratifiés - Principe et applications

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- J.L Pouchou, F. Pichoir, La Recherche Aéronautique, Publ. ONERA, 5, 47 (1984)
- J.L Pouchou, F. Pichoir, Microbeam Analysis, 315 (1988)
- J.L Pouchou, F. Pichoir, Analytica Chimica Acta, vol.283, 81(1993)
- J.L Pouchou, Microanalyse par sonde électronique : aspects quantitatifs, public. ANRT (1989)
- J.L Pouchou, F. Pichoir, Mikrochimica Acta, vol.138, 133 (2002)
- J.L. Pouchou, Chap. XIV, Livre de l'école d'été de St Martin d'Hères 2006
publication GN MEBA, EDP Sciences (2008)
- C. Merlet, présentation à la réunion GN MEBA (déc. 2009)
- Llovet X, Merlet C., Microsc. Microanal., 16(1) (2010)

Analyse d'échantillons stratifiés :

non homogènes en composition dans la direction z



Couche mince :

épaisseur < prof. ultime d'ionisation $\Phi(\rho \cdot z_{ultime})=0$

analyse de la
composition
du substrat

Analyse d'échantillons stratifiés :



HISTORIQUE :

- ◆ **1950 (travaux de R.Castaing) → milieu 1980** : méthodes d'analyse X quantitative appliquées aux éch. homogènes en composition (micro-volumes $\sim 1 \mu\text{m}^3$)
 - ◆ **1960** : J. Philibert tentait d'appliquer son modèle analytique de $\Phi(\rho.z)$ à la dét^θ épaisseur d'une couche mince Cu / Ni
 - ◆ **Outils d'analyse X évolués, définis initialement pour éch. homogènes, disponibles dès le milieu des années 1980**
→ extension aux éch. stratifiés
- modèles analytiques décrivant avec réalisme les distributions en profondeur $\Phi(\rho.z)$ des ray^{ts} générés dans l'éch. : point clé pour calculer l'Int. X émergente
- ◆ **Méthode d'analyse des échantillons stratifiés développée au début des années 1990**
 - mise au point d'un algorithme (J.L.Pouchou) pour la résolution des problèmes par itération automatique
 - intégré dans logiciel STRATAGEMTM (J.L.Pouchou, SAMx, Cameca, Synergie4)
 - logiciel : XFILMTM (C.Merlet)



Logiciels d'analyse des échantillons stratifiés

Ils permettent :

- la **détermination des épaisseurs massiques ($\rho.z$) des compositions des couches de la composition du substrat si nécessaire**
- les **simulations de données d'analyse X (k_{ratio}) pour une description donnée de l'échantillon stratifié**



détermination des conditions de mesure de l'échantillon



composition et épaisseur supposées de(s) couche(s)

→ **détermination des tensions d'analyse**

Calcul des épaisseurs massiques et des compositions des couches

PRINCIPE :

Exemple d'un cas simple : **Définition de la structure :**

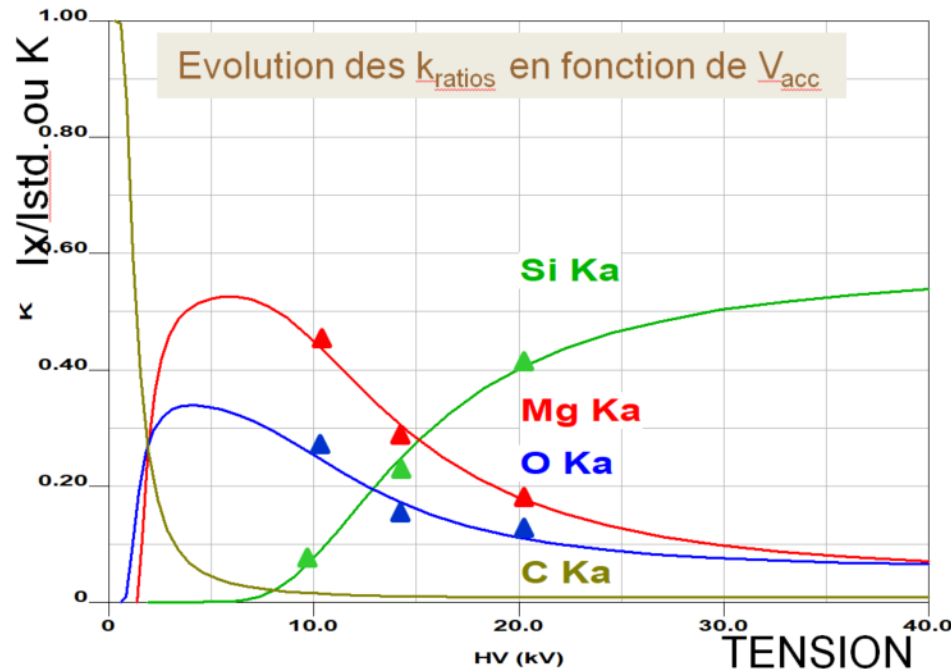
Description de l'Echantillon					Stratagem			
Couche	Elément	Conc	# atomes	Ep. massique	Epaisseur	Densité		
+ - ↑ ↓	+ - ↑ ↓			($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	(nm)			
1	C	k 1.0000	1.0000	k 3.40	15.00	2.27		
2	O	u 0.0000	0.0000	u 3.60	10.00	3.60		
	Mg	u 0.0000	0.0000					
Substrat	Si	k 1.0000	1.0000					

◆ **Importation** des k-ratios mesurés

◆ **Hypothèses de calcul :**

couche de composition uniforme (pas de gradient)

interfaces abruptes (pas de diffusion, pas de rugosité)



Par une procédure itérative :

**Ajustement
des Compositions et Ep.massiques**

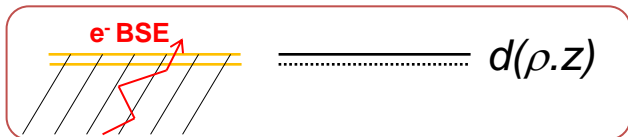
→ bon accord entre :

Courbes des k_{ratios} calculés en fct. de la tension
pour Compo. et Ep. massiques données
ET les valeurs des k_{ratios} mesurées

RAPPEL : Distribution $\Phi(\rho.z)$ en profondeur de l'ionisation - Ech. homogène

$$\Phi(\rho.z) = \frac{\text{nbre. d'ionisations sur niveau de coeur dans couche } d(\rho.z)}{\text{nbre. d'ionisations dans couche } d(\rho.z) \text{ située dans le vide}}$$

$\Phi(\rho.z)$ définie par 4 paramètres :



Ionisation superficielle $\Phi(z=0) > 1$ car renforcée par e^- rétrodiffusés par les couches sous-jacentes

$\Phi(z=0) > 1$

$\Phi(\rho.z)$

$F = \text{Aire sous la courbe}$
 $= \text{Int. primaire engendrée}$

$\rho.z$

profondeur ultime d'ionisation :

$$\Phi(\rho.z_{\text{ultime}}) = 0$$

$\rho.Z$: masse par unité de surface des él^{ts} présents dans volume d'émission X associé

électrons primaires

- ① phénomène de diff. élast. aux grands angles complet
- longueur des traj. e^- max. dans $d(\rho.z)$
- ② renforcement de l'ionisation par BSE



$z \neq 0$

partie décroissante de $\Phi(\rho.z)$

du nombre d'électrons d'En. suffisante pour l'ionisation

Mesures Int. relatives Microanalyse X → accès aux masses par unité de surface : $\rho.z$ ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

- échantillon homogène en composition → teneur massique
- échantillon stratifié → épaisseur massique ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) et composition

Distribution $\Phi(\rho.z)$ en profondeur de l'ionisation

ECH. HOMOGENES en COMPOSITION :

Paramètres de $\Phi(\rho.z)$ dépendent de :

- En. e^- incidents
- raie analysée
- nature de la cible

→ *description de $\Phi(\rho.z)$ doit être souple*

4 paramètres

- **ionisation superficielle $\Phi(z=0)$**
- **profondeur $\leftrightarrow \Phi(\rho.z)$ MAX**
- **profondeur ultime d'ionisation**
- **aire F de $\Phi(\rho.z)$**

ECH. STRATIFIES : *adaptation des modèles analytiques de $\Phi(\rho.z)$* —

Ces 4 paramètres dépendent de la localisat^o en profondeur des couches de Z faible et fort

Mettre au point 4 lois \neq de pondération sur les strates de l'éch.

→ définition de 4 éch. homogènes virtuels

chacun d'eux adapté au calcul d'un des 4 paramètres de $\Phi(\rho.z)$

Approximation :

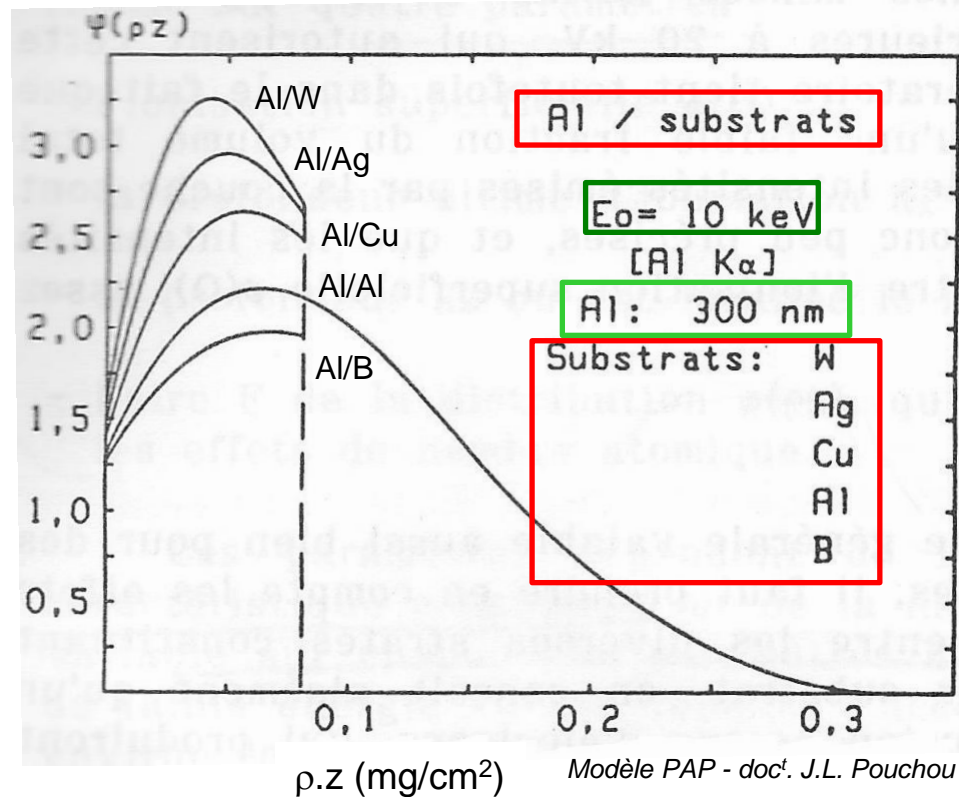
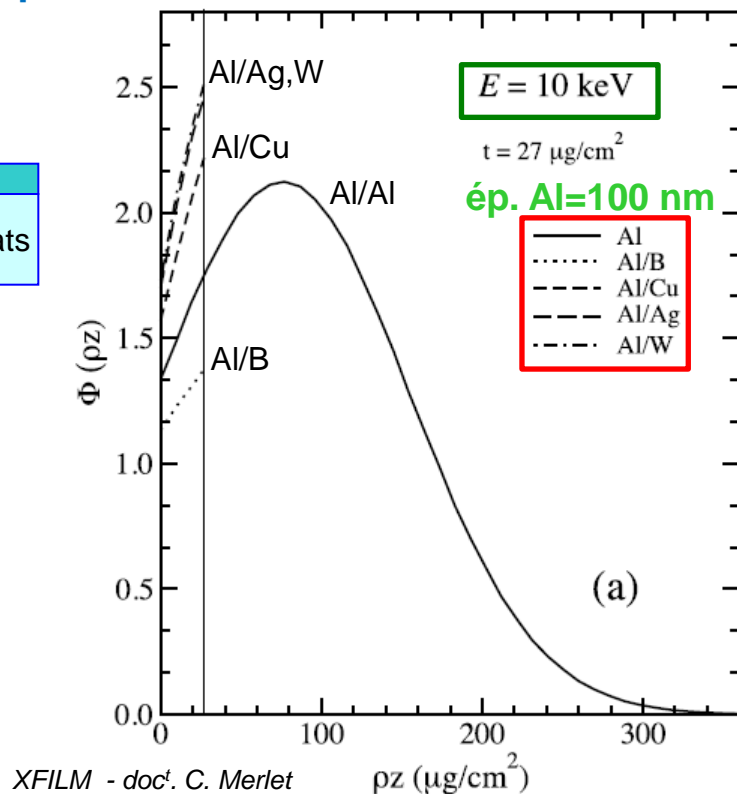
pour un ray^t donné, pas de discontinuité brutale de $\Phi(\rho.z)$ aux interfaces

**Quelques exemples de distributions
en profondeur de l'ionisation
dans le cas d'échantillons stratifiés..**

Distributions en profondeur de l'ionisation – Ech. stratifié

Exemple : ionisation niveau K de la couche Al – Différentes natures de substrat

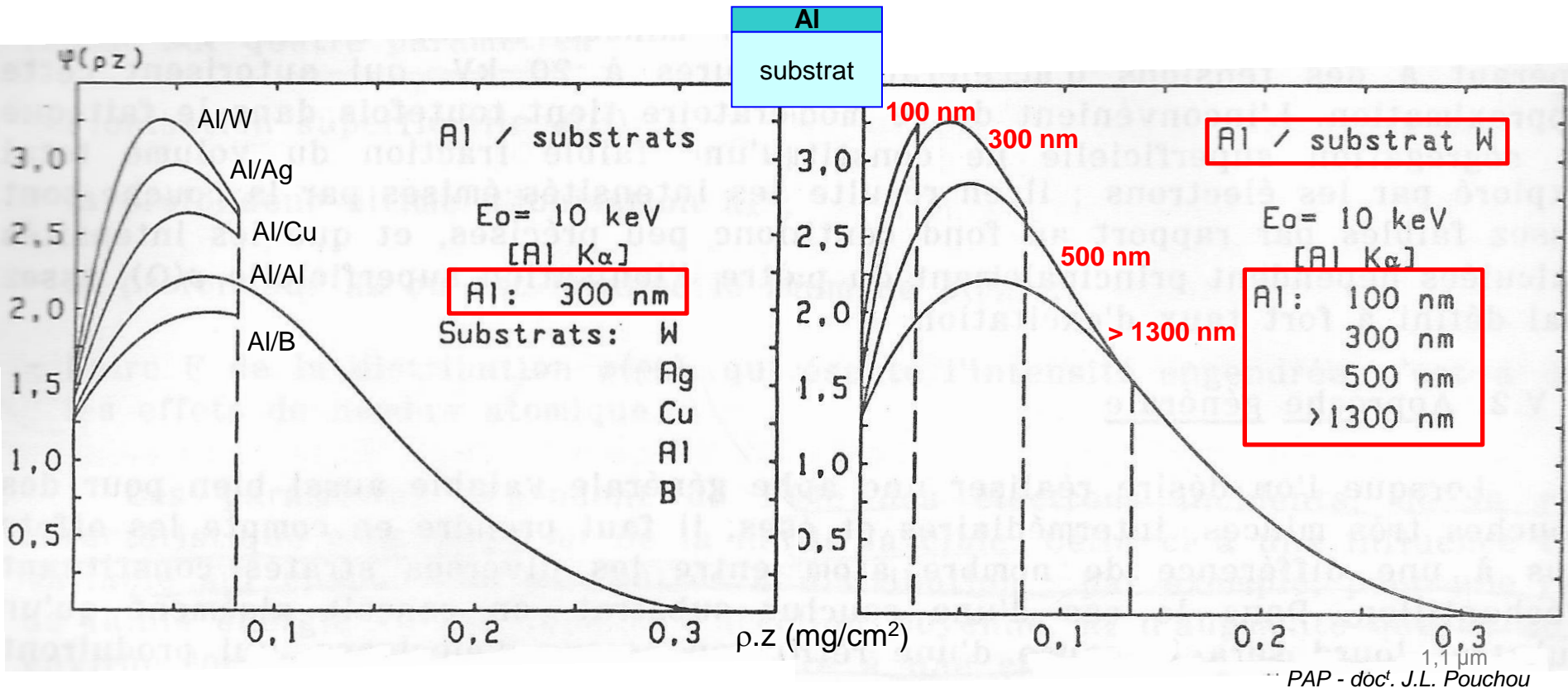
Al
≠ substrats



- nbre. d'ionisations ds. couche \uparrow avec Z_{substrat} car \oplus d' e^- rétrodiffusés par le substrat - voir Aire sous Courbe -
- influence du substrat \oplus marquée à l'interface couche/substrat
- Al 100 nm : à la surface, influence des e^- rétrodiffusés par le substrat - voir $\Phi(z=0)$ -,
Al 300 nm : effet moins marqué car e^- rétrodiffusés par le substrat absorbés par la couche avant d'atteindre la surface $\rightarrow \Phi(z=0)$ varie peu avec Z_{substrat}
- qd. $Z_{\text{substrat}} \uparrow$, $\Phi(\rho.z)$ du ray^t dans la couche se déforme et tend vers celle d'un matériau lourd :
 $\Phi(z=0) \uparrow$, max de $\Phi(\rho.z) \uparrow$ (dû aux BSE) et se rapproche de la surface
(car ϕ mène complet de diff. élastique aux grands angles \oplus proche de $z=0$)

Distributions en profondeur de l'ionisation – Ech. stratifié

Exemple : ionisation niveau K de la couche Al – Différentes épaisseurs de couches



PAP - doc. J.L. Pouchou

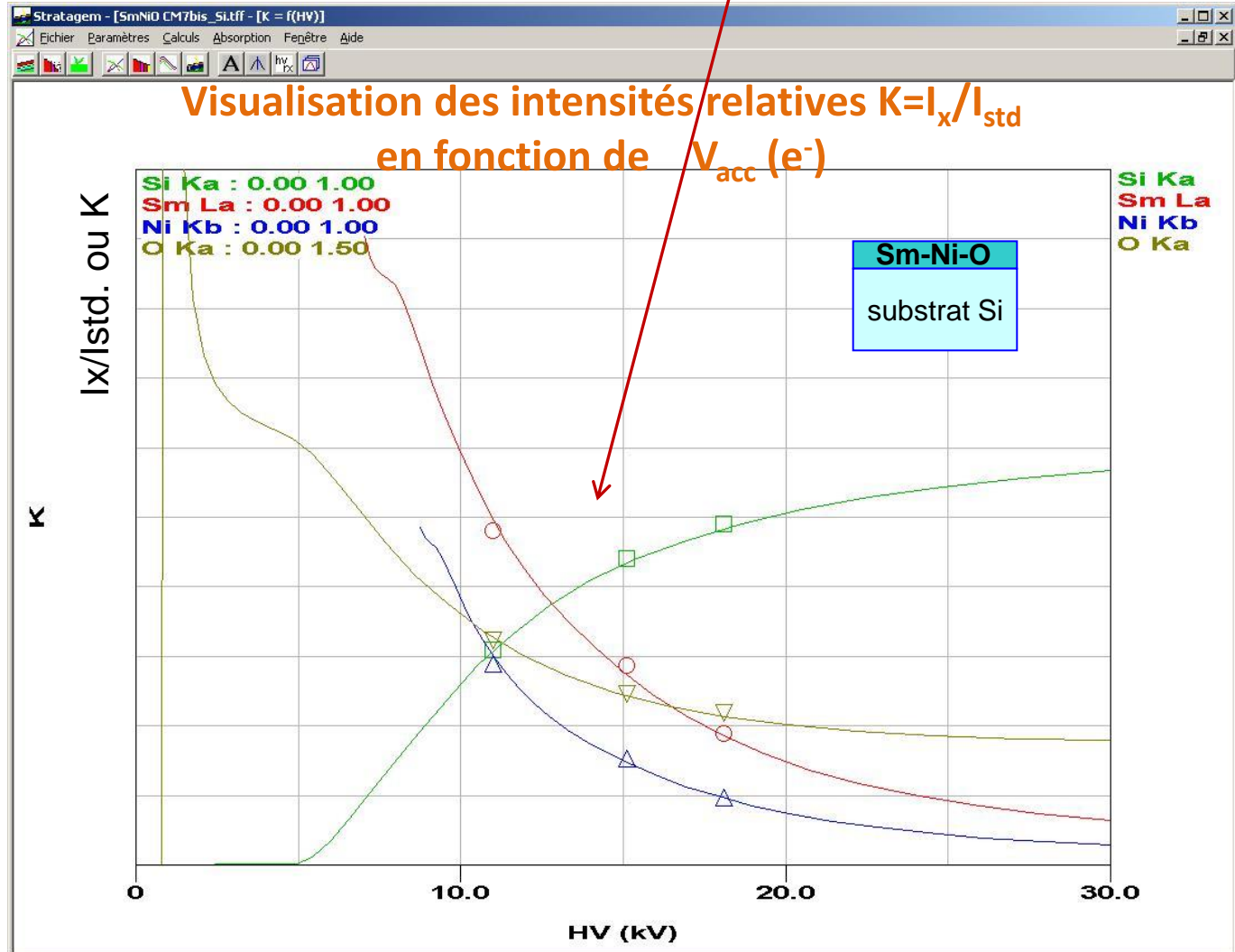
• déformation analogue quand ép. film léger ↓ sur substrat lourd :

$\Phi(\rho.z)$ du ray^t dans couche se déforme et tend vers celle d'un matériau lourd :
 $\Phi(z=0) \uparrow$, max de $\Phi(\rho.z) \uparrow$ et se rapproche de la surface

Logiciels d'analyse : Contrôle des résultats - Courbes K = f (HV)

Description de l'Echantillon							
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 0.1784	0.5635	u 90.3	90.36	10.0	
	Ni	u 0.3057	0.2631				
	Sm	u 0.5159	0.1734				
Substrat	Si	k 1.0000	1.0000				

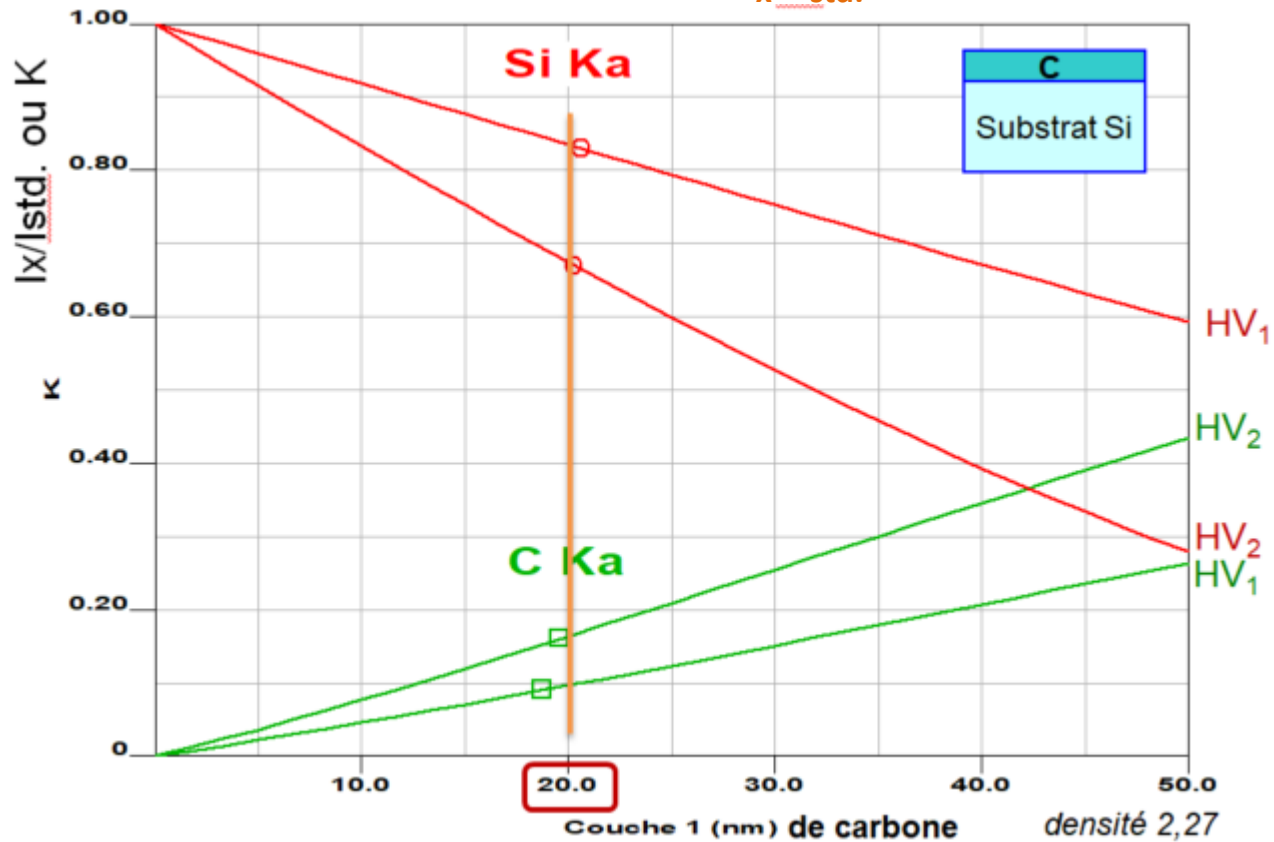
Accord entre k-ratios mesurés et calculés



Détermination d'épaisseur : Accord entre mesure et calcul

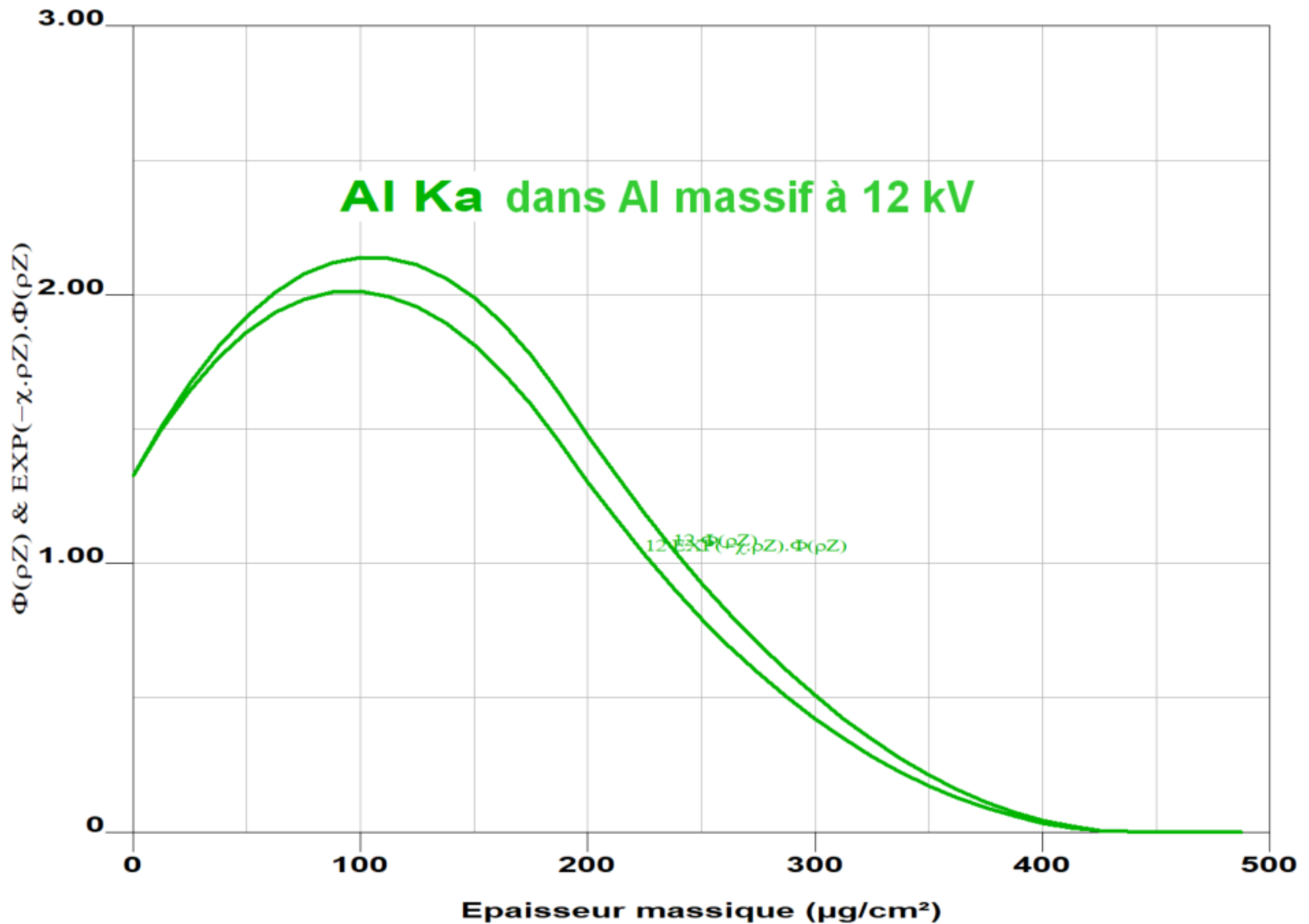
Exemple : détermination ép. C / Si

Visualisation des intensités relatives $K = I_x / I_{std.}$ en fonction de l'épaisseur de C



points expérimentaux sur une ligne verticale correspondant à l'épaisseur calculée

Logiciels d'analyse : Visualisation des courbes $\Phi(\rho.z)$
Ech. massif et stratifié



Logiciels d'analyse – Outils de simulation :

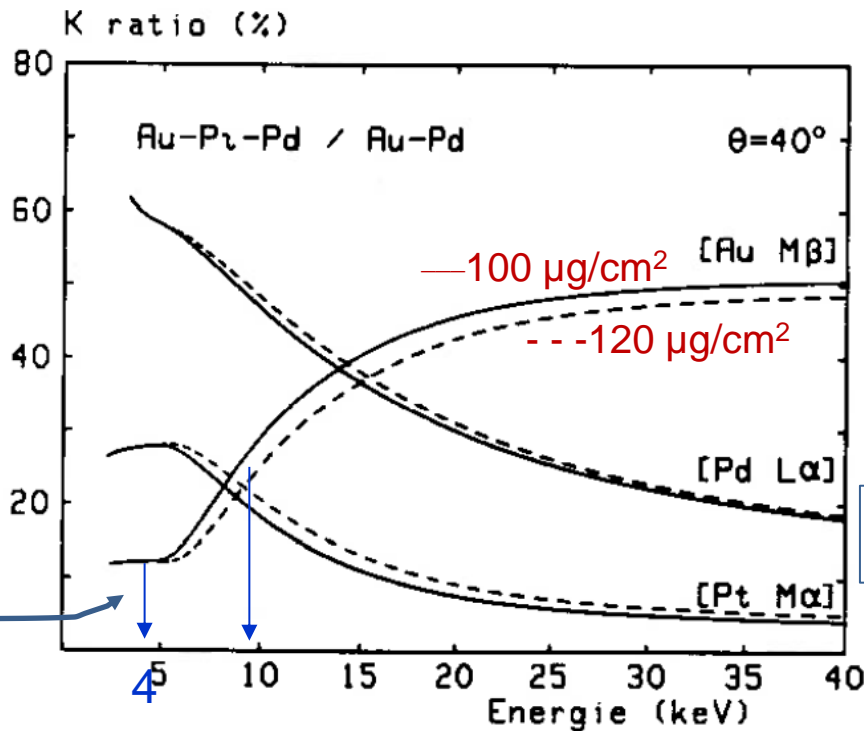
détermination des tensions d'analyse

Couche	Elément	Conc. Poids %	# atomes	Ep. massique (µg/cm²)	Epaisseur (nm)	Densité
1	Au	k 14		k 100		
	Pt	k 31				
	Pd	k 55				
Substrat	Au	k 65				
	Pd	k 35				

← Pour une structure donnée

→ Visualisation des intensités relatives $K = I_x / I_{std}$ en fonction de $V_{acc} (e^-)$

Au-Pt-Pd
Au-Pd
substrat



~4 keV : Vol. analysés inclus ds. couche
→ compo. de la couche

À HT : k_{ratios} sensibles à la compo. substrat

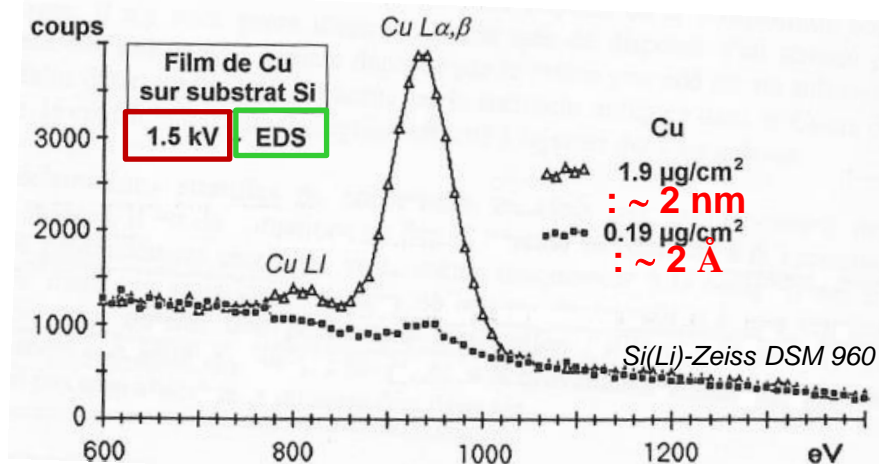
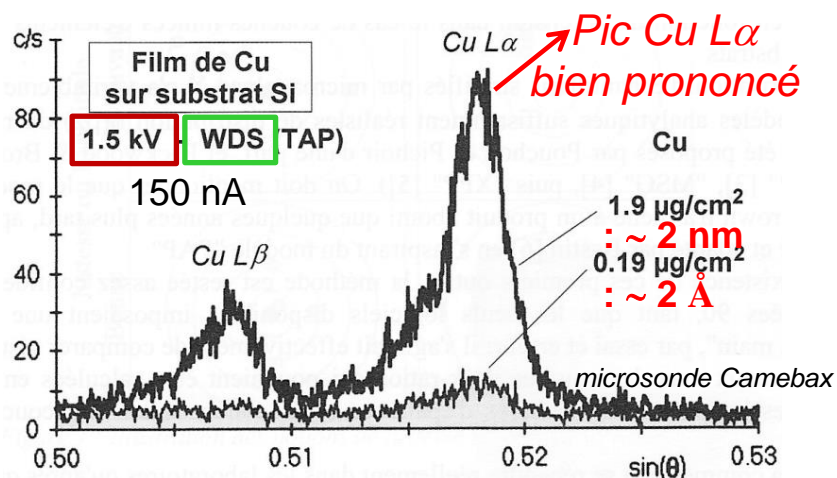
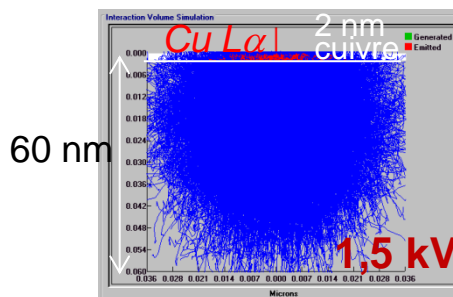
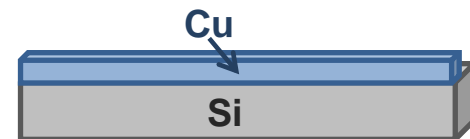
**Spécificités
de l'analyse X
des échantillons stratifiés**

Sensibilité à la surface de la microanalyse X

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

En utilisant : ray^{ts} de faible En. générés sous faibles V_{acc} .

* Capacité de détection d'une couche mince de Cu / Si :



Sensibilité à la surface de la microanalyse X

Sensibilité élevée à la surface (*profondeur d'analyse faible*) :

Cible Cu pur

Raie (seuil d'excitation)	Tension (kV)	Profondeur d'excitation (nm)	Taux d'excitation	Taux de comptage net (coups/s)	Rapport pic/fond
Cu Lα TAP (0.933 keV)	1.26	10	1.34	160	60
	1.67	20	1.80	700	80
	100 nA 2.84	50	3.04	2700	100
	3.46	70	3.71	4200	105
	4.10	100	4.40	5800	110
Cu Kα LiF (8.98 keV)	9.46	70	1.05	110	4
	9.70	100	1.08	350	11
	100 nA 10.14	1500	1.13	1000	24
	10.60	2000	1.18	2000	40
	11.76	3000	1.31	5500	75

Données J.L.Pouchou

Prof. d'excit^θ varie très vite avec V_{acc} .

→ *contrôle difficile de l'exploration progressive en profondeur*

A PRIVILEGIER : ray^{ts} de faible En. générés sous faibles V_{acc}

NON FAVORABLE : ray^{ts} de haute En. générés à très faible taux d'excit^θ (faibles V_{acc})

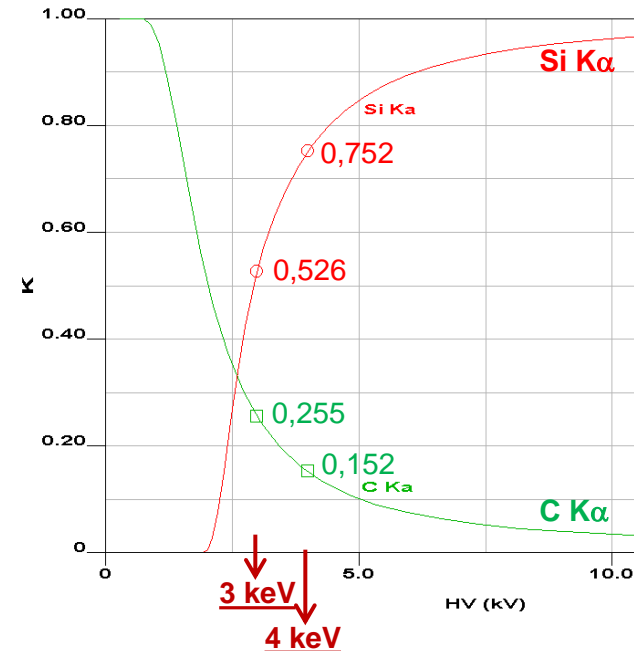
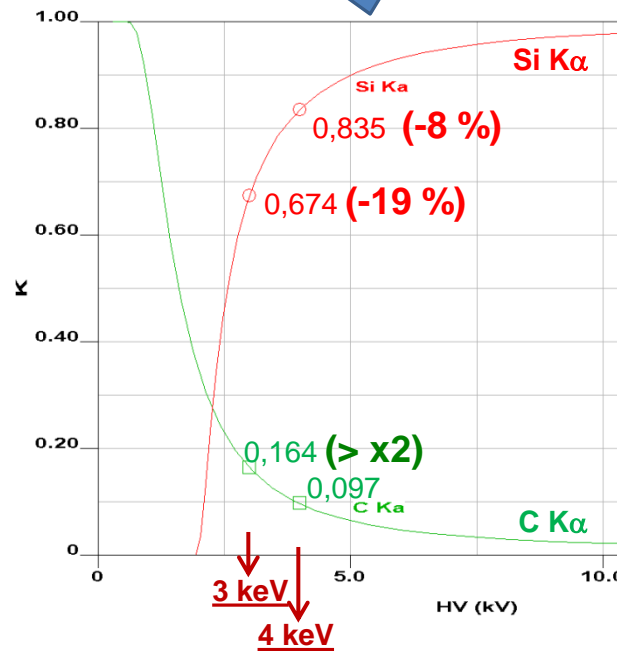
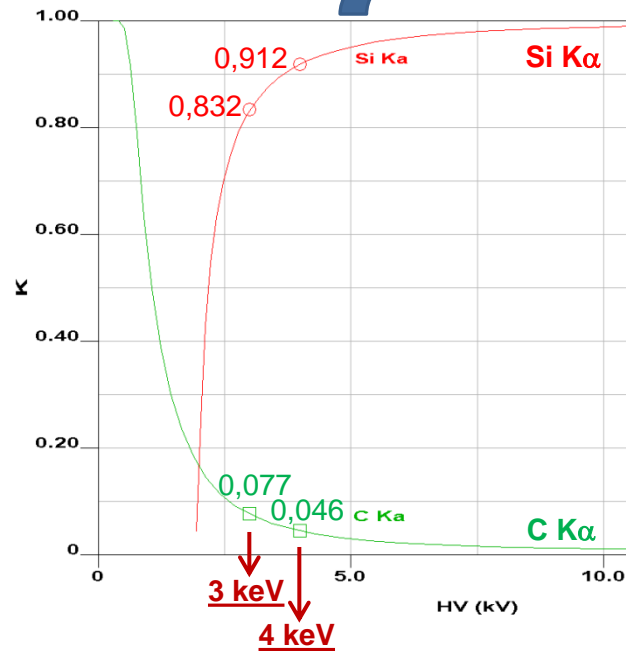
Sensibilité à la surface de la microanalyse X – dépôt C sur Si

Faibles $V_{acc.}$: valeurs des $I_x/I_{std.}$ très sensibles aux variations d'épaisseur de **Couche C**

C ép. 10 nm
substrat Si

C ép. 20 nm
substrat Si

C ép. 30 nm
substrat Si



En. C K α : 0,28 keV
En. Si K α : 1,74 keV

Sensibilité à la surface de la microanalyse X

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



CEA

Haute sensibilité à la surface

préparation rigoureuse des échantillons et des témoins

éviter erreurs de mesure à basse tension
liées à la pollution de surface

involontaire et incontrôlée

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

* Oxyde (Al_2O_3 , ép ~5 nm) formé à la surface d'un éch. Al poli mécaniquement *

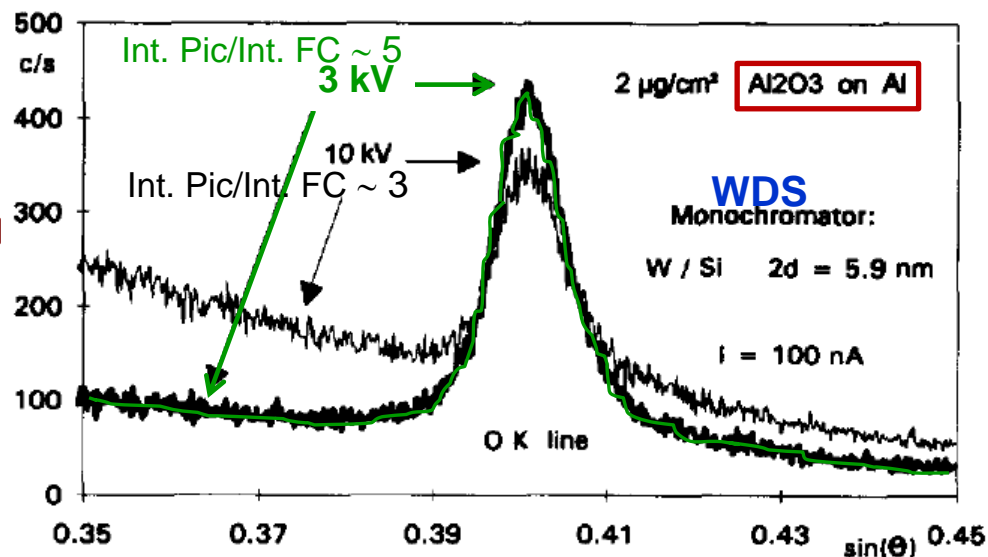
k-ratio O $K\alpha$:

non négligeable : 3,5 % à 3 kV

1,3 % à 5 kV

négligeable à plus HT : 0,4 % à 10 kV

Pour cette
couche
d'oxyde



Sensibilité à la surface de la microanalyse X

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

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

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

Tableau : erreur relative sur $I_{\text{éché}}/I_{\text{témoin}}$ Zn $L\alpha$, 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

Analyse de couches superficielles minces..

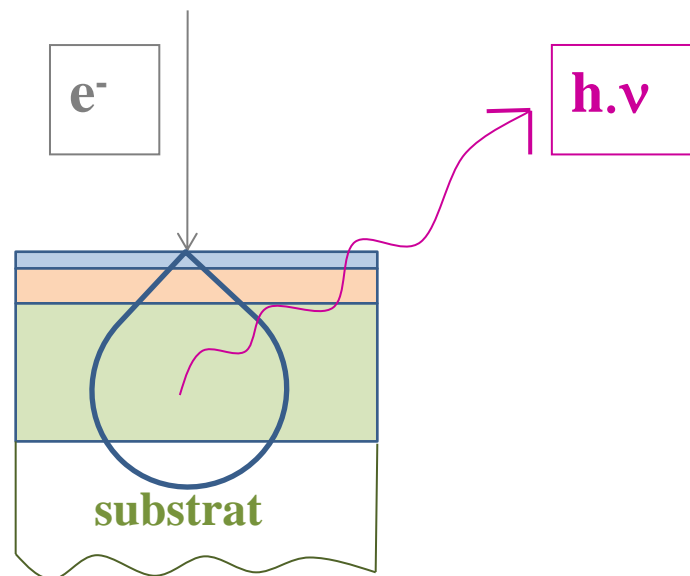
**..mais aussi de couches plus épaisses
ou de couches profondément enterrées**

Analyse d'une couche 'épaisse' ou profondément enterrée

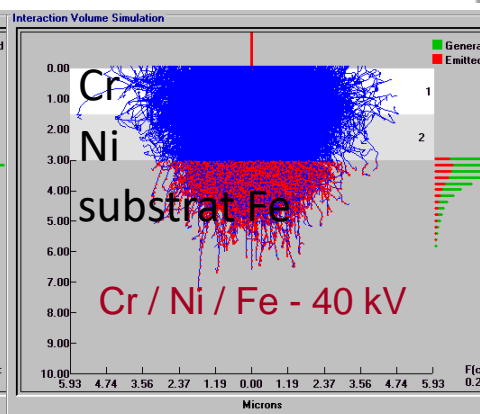
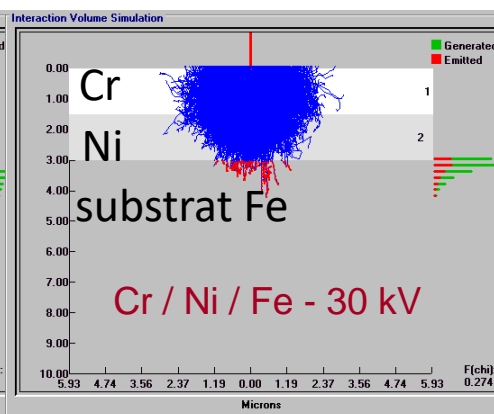
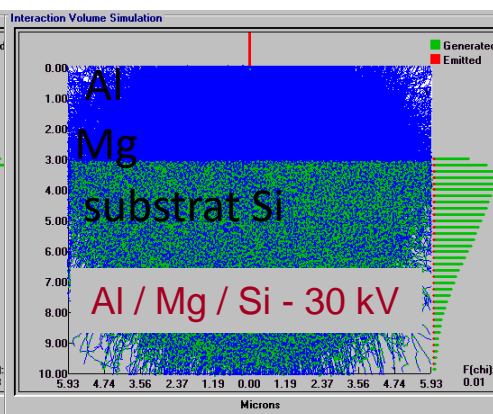
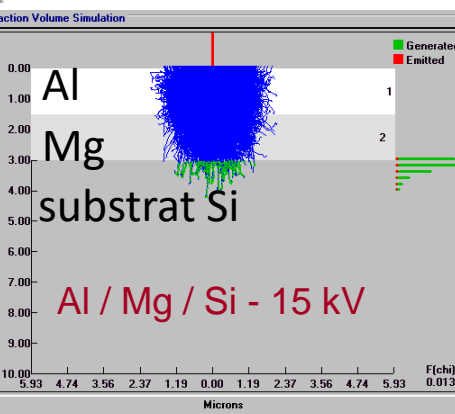
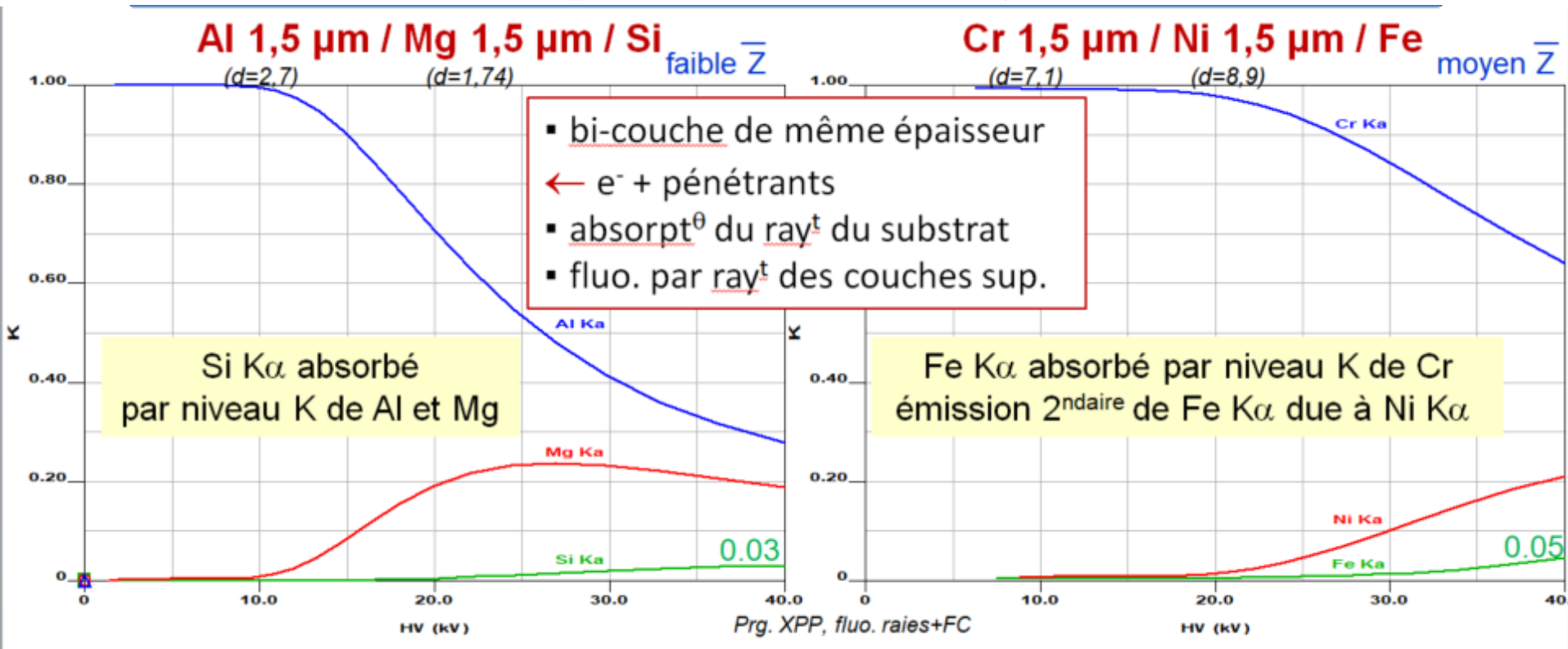
$\sim 1 \text{ mg/cm}^2$, $\rho=10 \rightarrow \text{ép.} \sim 1 \mu\text{m}$

Nécessité de :

- ◆ Travailler à V_{acc} **élevée** \rightarrow profondeur d'excitation par e^- suffisante
- ◆ Utiliser **raies 'dures'** (suffis^t énergétiques), moins absorbées
 \rightarrow photons X générés dans les régions profondes puissent être détectés



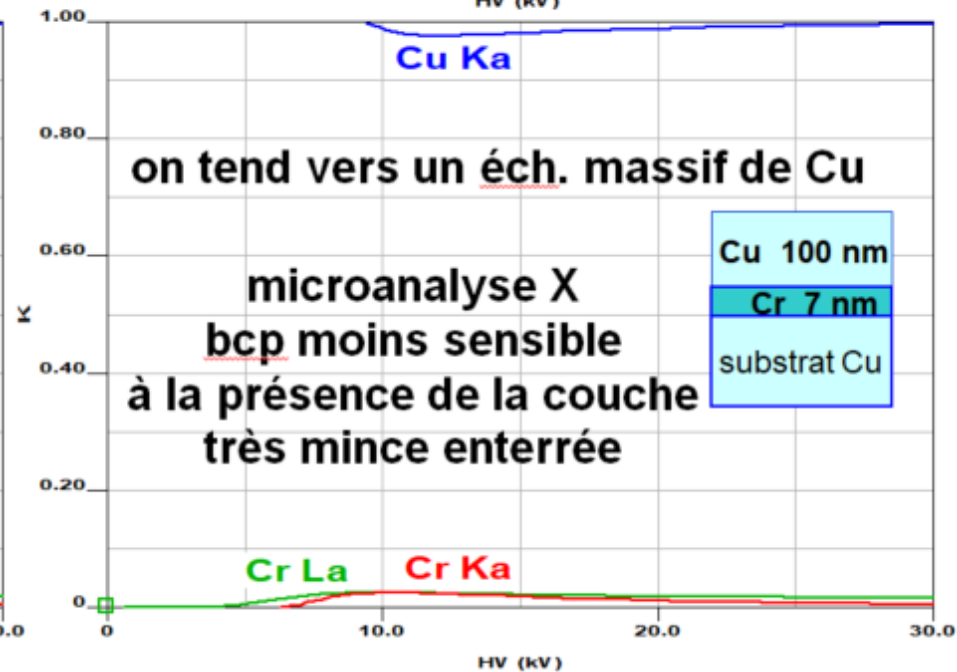
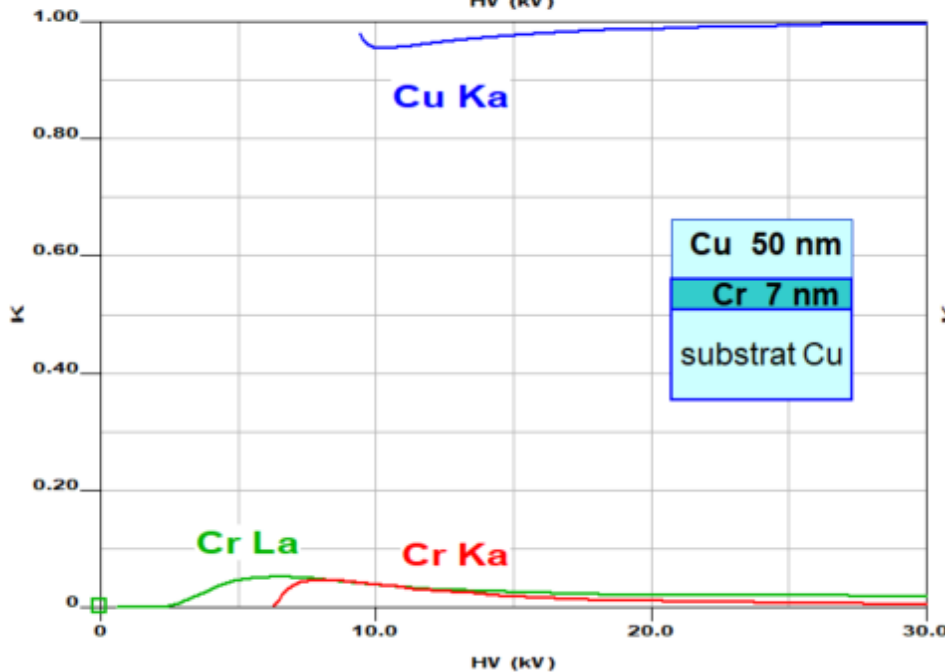
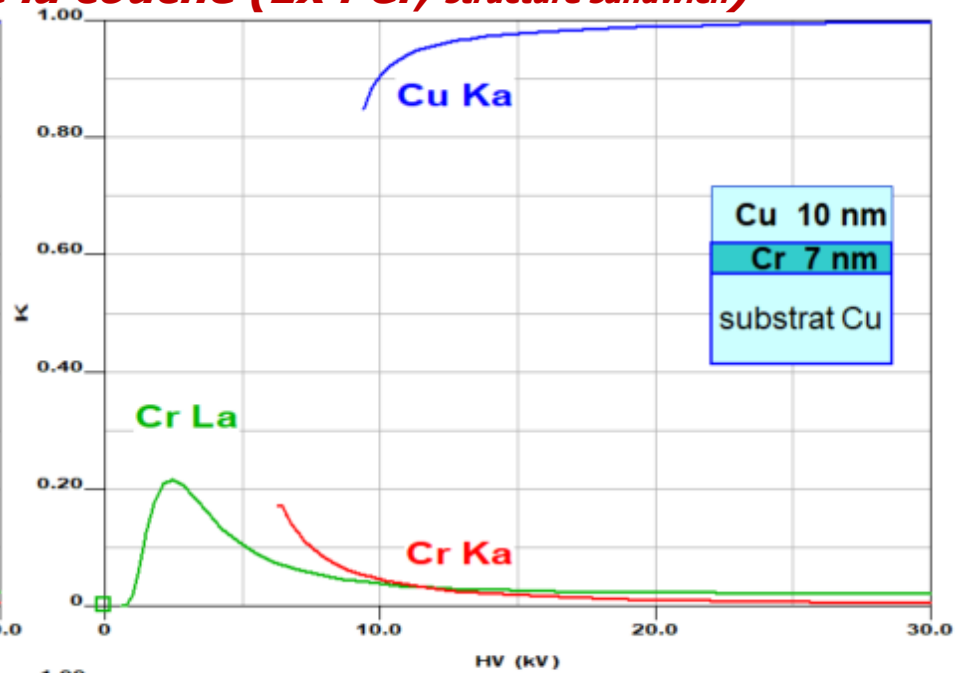
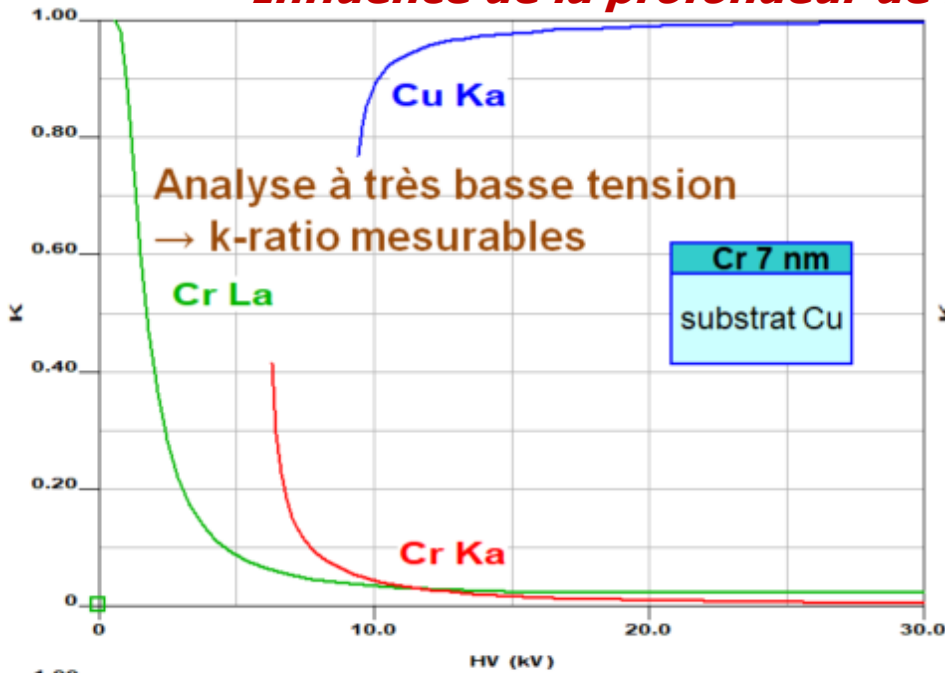
Limites « hautes » de possibilité de l'analyse en couches minces



Signal du substrat : *presque entièrement absorbé* : plus utilisable pour caractériser la MC
 Caract^θ de la MC possible : avec Mg Kα, Ni Kα à HV la plus élevée pour accéder à ép.Couche

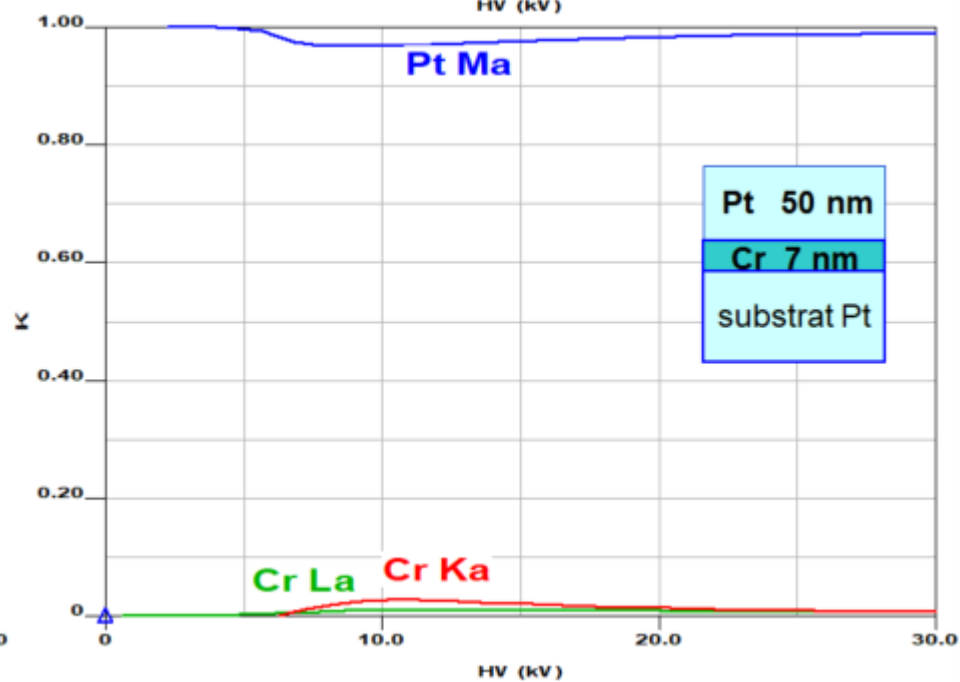
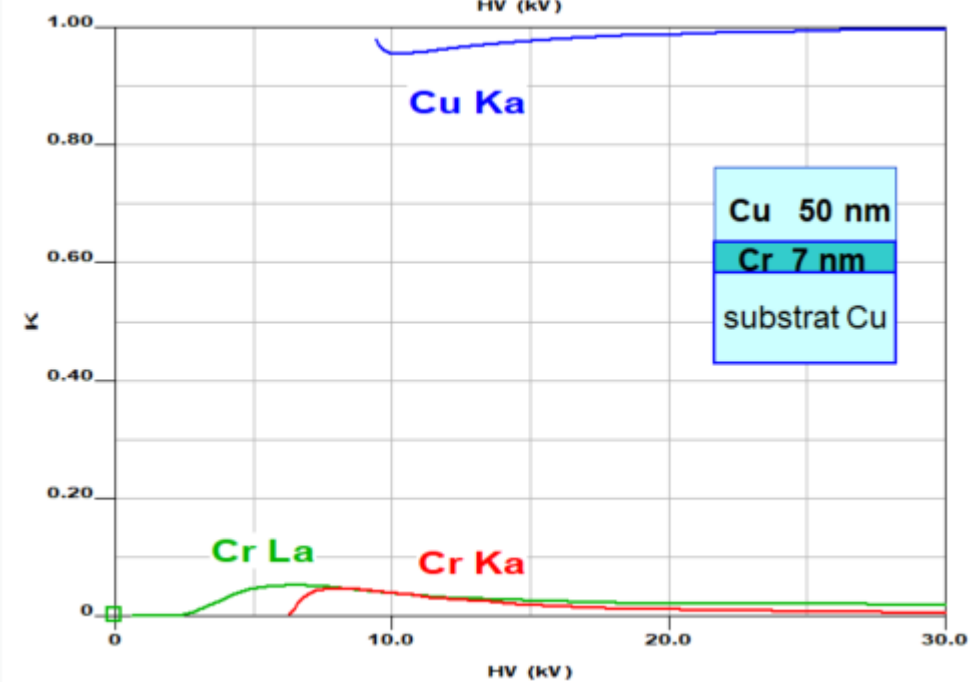
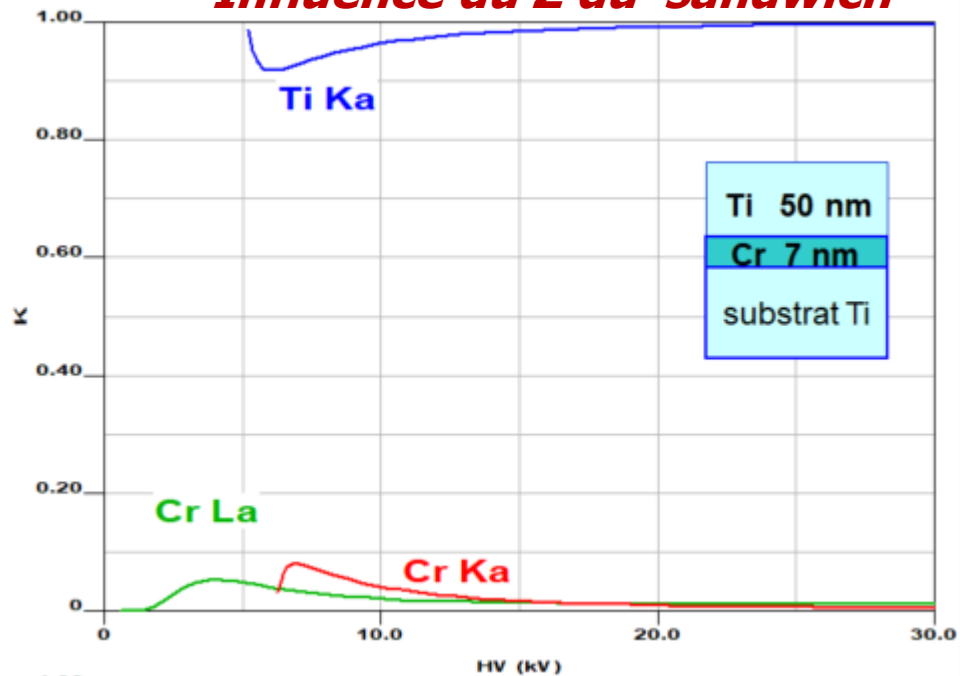
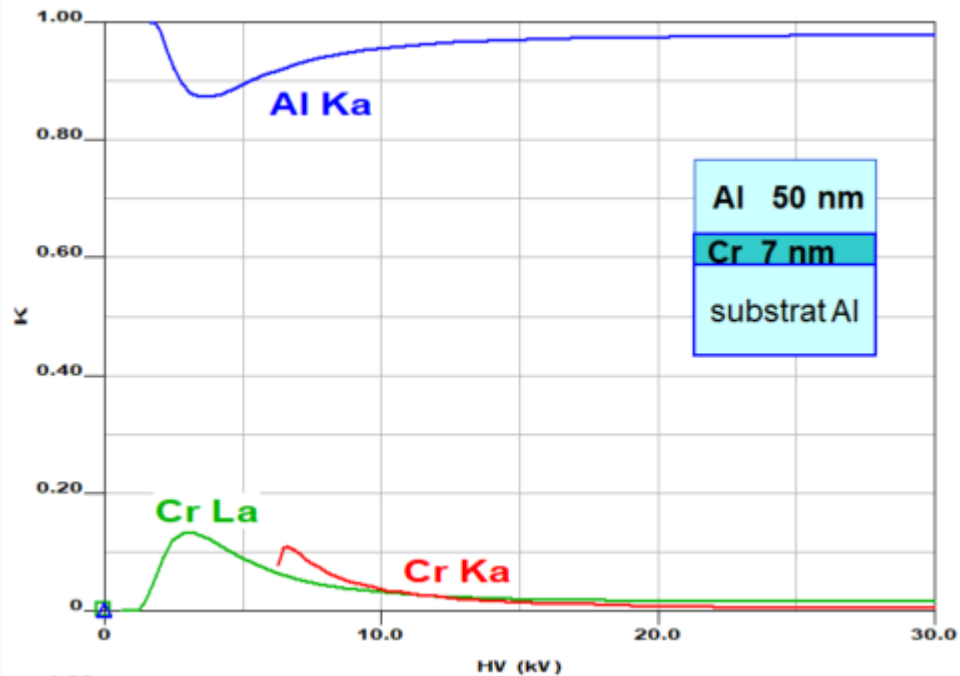
Analyse d'une couche très mince enterrée

Influence de la profondeur de la couche (Ex : Cr, structure sandwich)



Analyse d'une couche très mince enterrée

Influence du \bar{Z} du 'sandwich'



Analyse d'une couche mince enterrée

Capacité de la technique à détecter un élément présent dans une couche enterrée

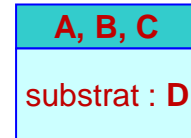
dépend de :

- la nature et de l'épaisseur massique de la **couche enterrée**
 - l'absorption du ray^t caractéristique de **l'élément**, fonction de :
 - la nature
 - l'épaisseur massique
- du (des) matériau(x) déposé(s) sur la couche enterrée**

→ **résolution en profondeur de la microanalyse X insuffisante**

Analyse de couche mince - Cas d'une structure simple

couche A-B-C / substrat D connu :



- **Mesure à une seule tension permet :**

→ détermination simultanée de l'épaisseur et de la composition de la couche

- **Conditions pour un minimum de mesures :**

- tous les él^{ts} de la couche analysés

- pour l'un au moins des ray^t mesurés de la couche :

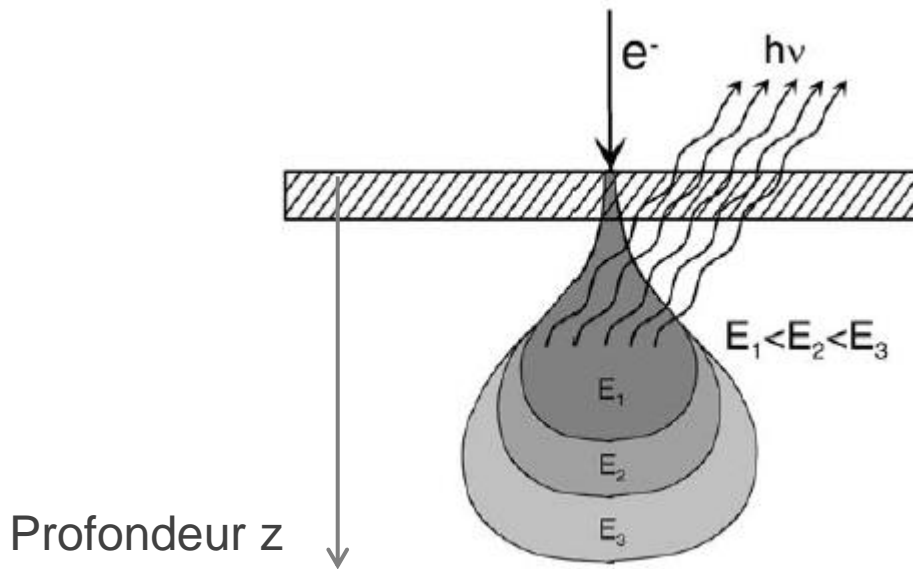
Int._{émergente} doit être sensible à l'épaisseur de la couche

→ à V_{acc} choisie : prof. ultime d'ionisation > ép. de la couche

- **Pour plus de sécurité :**

ajouter l'analyse d'un élément du substrat → détermination de l'épaisseur

Pourquoi analyser les couches minces à plusieurs tensions ?



Variation de l'énergie des e^- incidents



Ech. stratifié 'sondé' à des profondeurs différentes



: Cas où éléments communs à plusieurs strates, substrat compris

Pourquoi analyser les couches minces à plusieurs tensions ?

Pour différentes descriptions d'1 échantillon stratifié

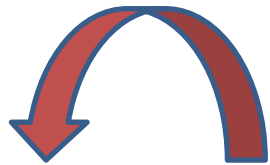
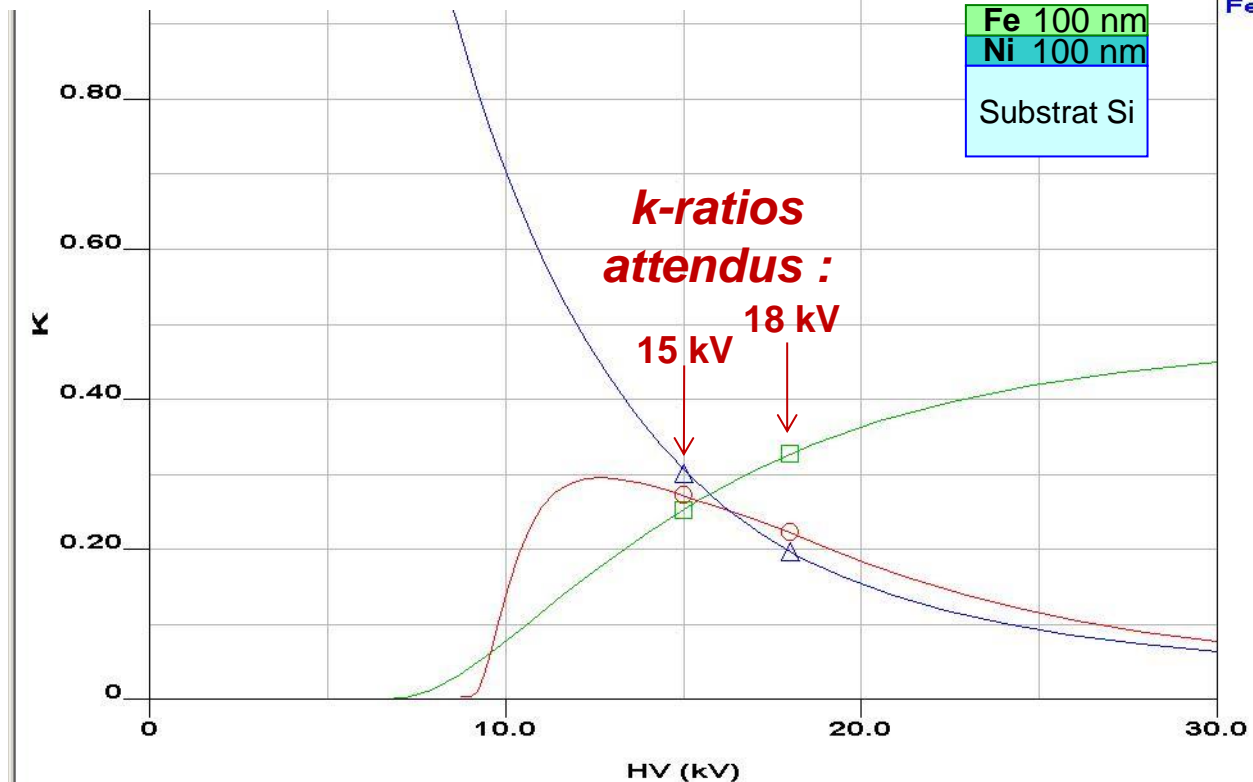
A une tension donnée : k_{ratio} quasi-identiques
pour tous les éléments analysés

Couche	Elément	Conc	# atomes	Ep. massique ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Epaisseur (nm)	Densité
1	Fe	k 1.0000	1.0000	k 79.0	100.0	7.90
2	Ni	k 1.0000	1.0000	k 89.0	100.0	8.90
Substrat	Si	k 1.0000	1.0000			

dépôt
bi-couche

Fe 100 nm
Ni 100 nm
Substrat Si

Si Ka
Ni Ka
Fe Ka



dépôt d'alliage

$\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$

k -ratios
attendus

dépôt
bi-couche

Fe 100 nm
Ni 100 nm

Substrat Si

$\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$

Substrat Si

Pourquoi analyser les couches minces à plusieurs tensions ?

dépôt
bi-couche

Fe 100 nm
Ni 100 nm
Substrat Si

k-ratios
attendus

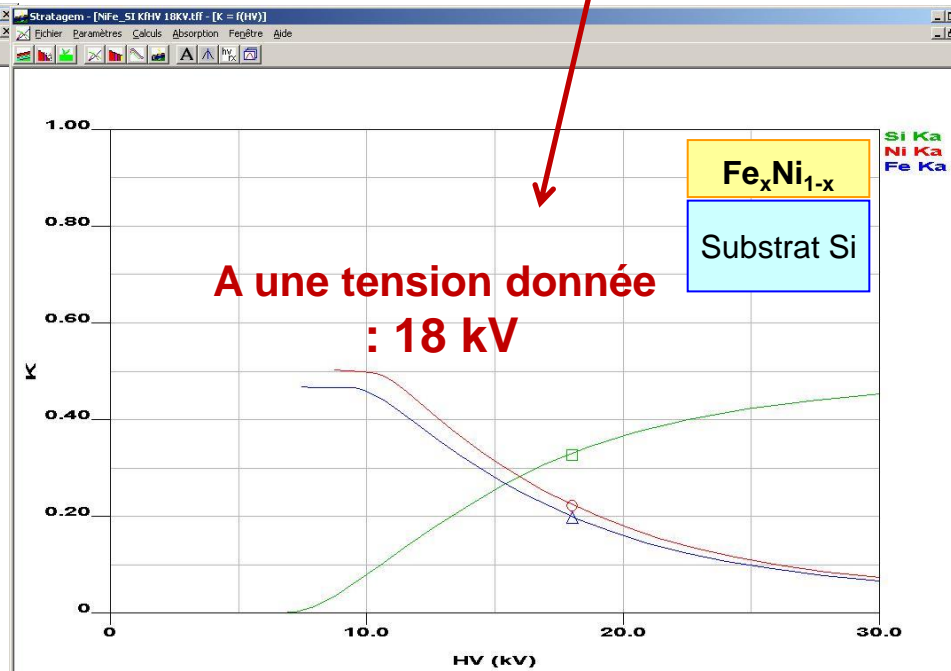
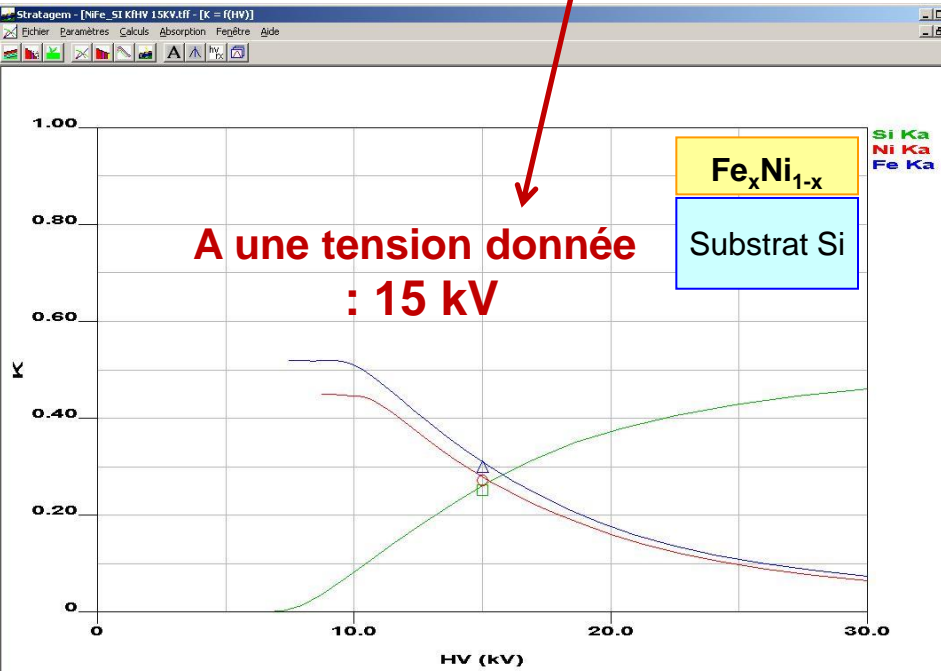


dépôt d'alliage
 Fe_xNi_{1-x}

Fe_xNi_{1-x}
Substrat Si

Couche	Elément	Conc	# atomes	Ep. massique ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Epaisseur (nm)	Densité
1	Fe	u 0.5330	6.0000	u 165.	165.9	10.0
	Ni	u 0.4670	5.0000			
Substrat	Si	k 1.0000	1.0000			

Couche	Elément	Conc	# atomes	Ep. massique ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Epaisseur (nm)	Densité
1	Fe	u 0.4790	0.4915	u 166.	166.9	10.0
	Ni	u 0.5210	0.5085			
Substrat	Si	k 1.0000	1.0000			



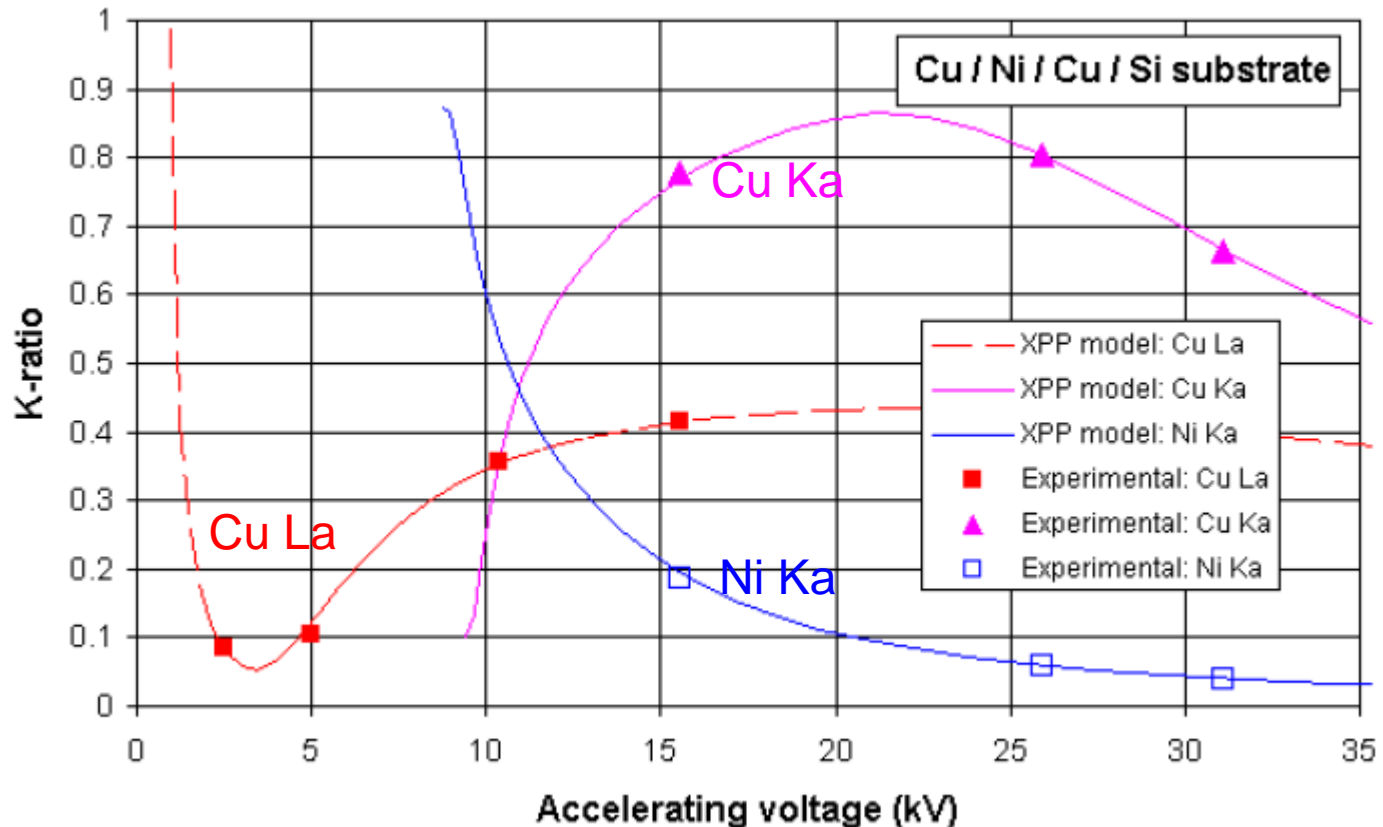
⇒ ambiguïtés levées en travaillant à ≠ tensions d'analyse

Analyse d'un même élément avec plusieurs raies

Même élément présent dans 2 couches \neq : - très mince en surface \rightarrow raie $L\alpha$
- enterrée en profondeur \rightarrow raie $K\alpha$

Cu 1.7 nm
Ni 50 nm
Cu 900 nm
substrat Si

Indice de la présence de la couche de surface :
k-ratio Cu La **pour $V < 3$ kV**

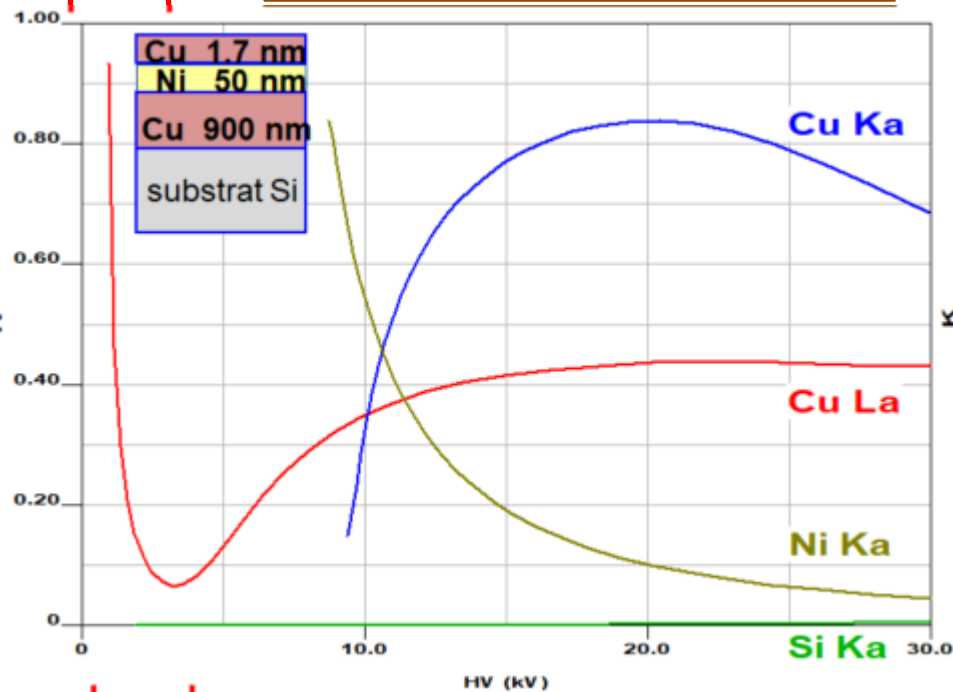


Analyse d'un même élément avec plusieurs raies

Indice de la présence de la couche de surface :

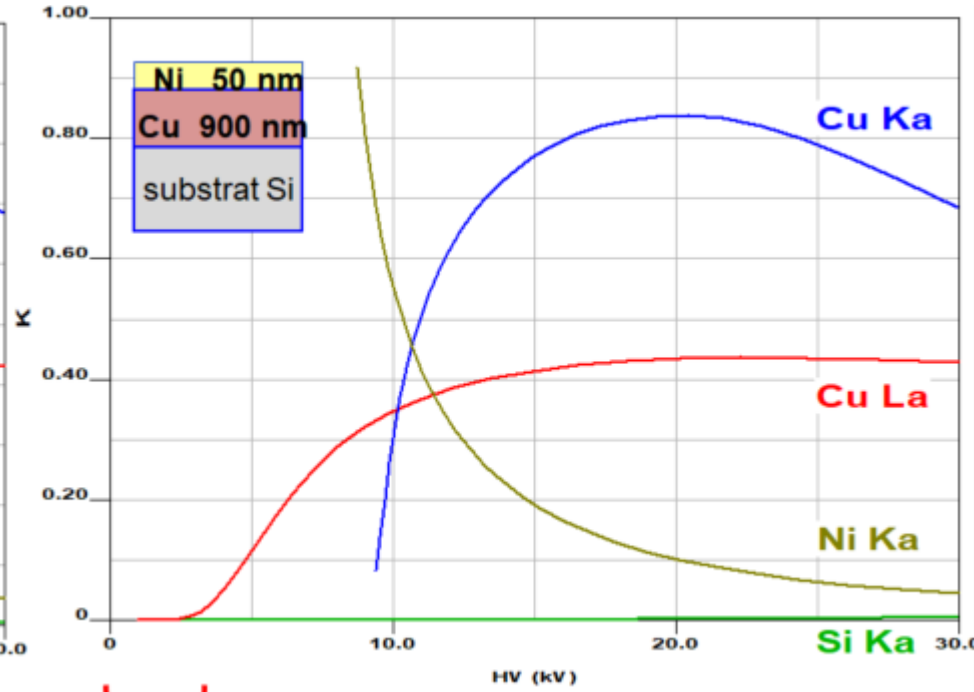
$k_{\text{ratio Cu La}}$ pour $V < 3 \text{ kV}$

Avec couche Cu de surface



$V < 3 \text{ kV}$

Sans couche Cu de surface

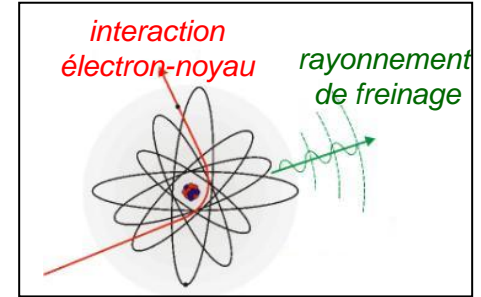


$V < 3 \text{ kV}$

Phénomène de fluorescence X dans les éch. stratifiés

Florescence X générée par le FC :

Souvent négligée dans l'analyse d'éch. homogènes
(car ± éliminée en faisant le rapport d'Int. à un témoin)



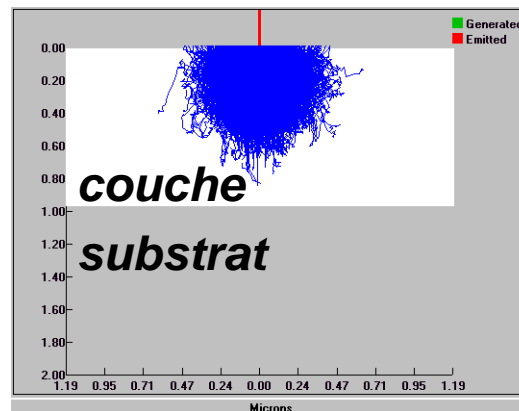
Rappels : **RX plus pénétrants que les e^-**

→ **émission X 2ndaire concerne des Vol. importants**

Ech. stratifiés : fluorescence X générée par les raies et le FC

On peut avoir émission X significative du substrat même si :

$V_{acc}(e^-)$ telle que $Vol_{primaire}$ d'excitat⁰ entièrement inclus dans couches superficielles



! **Fluorescence par FC et raies
émis ds. la couche**

Analyse d'échantillons stratifiés - Conclusion

Depuis les années 1990 :

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

→ méthode d'analyse arrivée à maturité

Informations quantitatives sur couche de :
qqes. $0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ - qqes. mg/cm^2
qqes. $0,1 \text{ nm}$ - qqes. μm
(ρ moyenne)

Erreur relative sur la détermination :

- d'épaisseur
 - de la composition de couches minces
- $\leq 10 \%$

Logiciels d'analyse - Procédure itérative

**Afin de déterminer les Conc. et les Ep. massiques,
→ différents schémas itératifs selon que :**

• \exists él^{ts} i communs à plusieurs
couches s

• ou pas

Dans les 2 cas : Conc. et Ep. déterminées dans des boucles séparées

Conc. déterminées par itération simple (*boucle j de l'itération*) :

$$C_{j+1}(i, s) = C_j(i, s) \cdot K_{\text{exp}}(i) / K_{\text{calc}}(i)$$

Ep. déterminées :

par recherche du minimum de la
déviation globale entre
 k -exp et k -calculés

l'ép. corresp^t à la déviation minimale est
estimée à partir des déviations

$$\Delta^0 \leftrightarrow \text{ép. } T_j \text{ courante} \quad \delta T_j \sim T_j / 20$$

$$\Delta^+ \leftrightarrow \text{ép. } T_j + \delta T_j$$

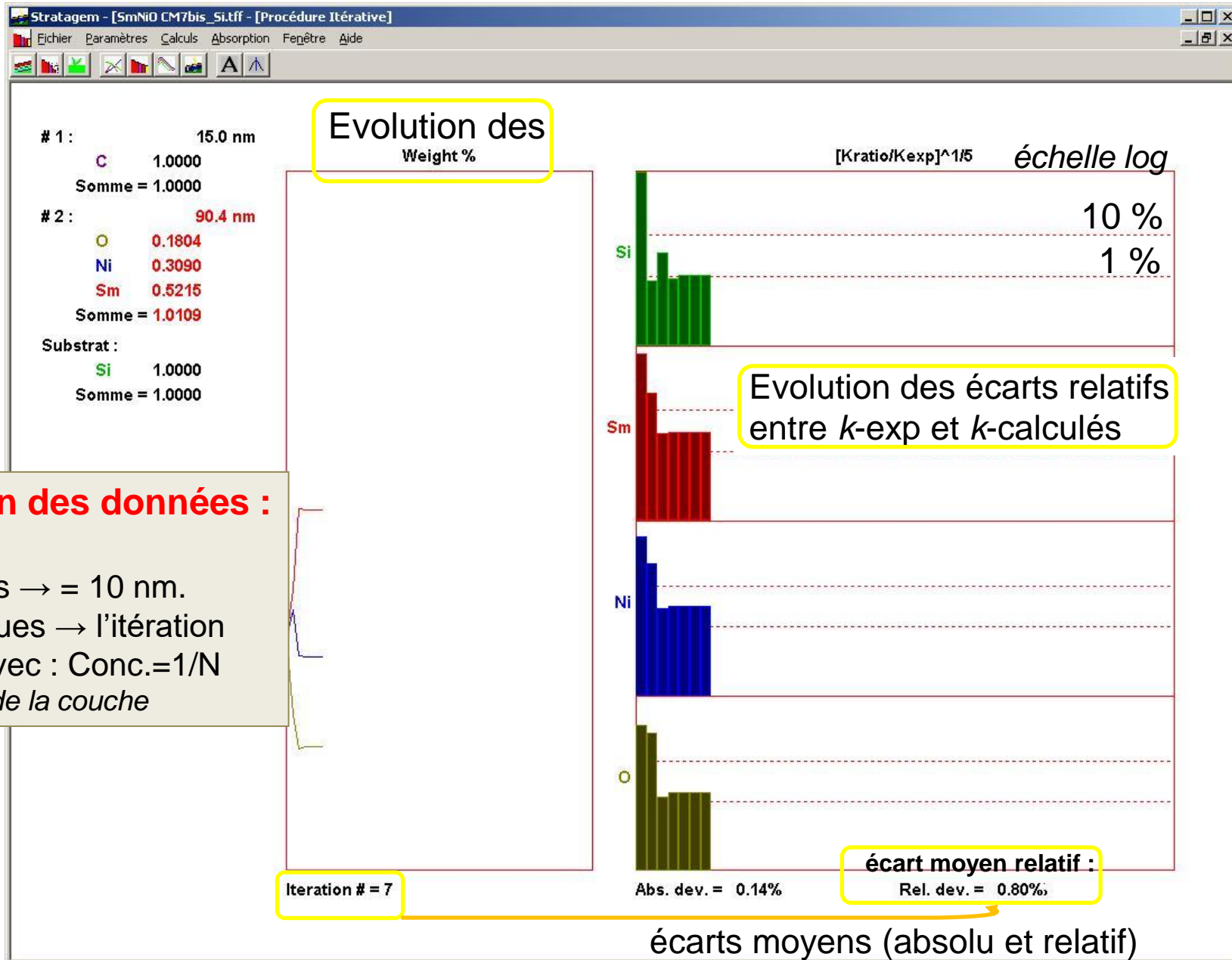
$$\Delta^- \leftrightarrow \text{ép. } T_j - \delta T_j$$

par itération simple :

$$T_{j+1}(s) = T_j(s) \frac{\sum_i K_{\text{exp}}(i)}{\sum_i K_{\text{calc}}(i)}$$

Fin de l'itération : toutes les valeurs des Conc. et Ep. stationnaires (*écart* < 10⁻⁴)

Logiciels d'analyse - Procédure itérative

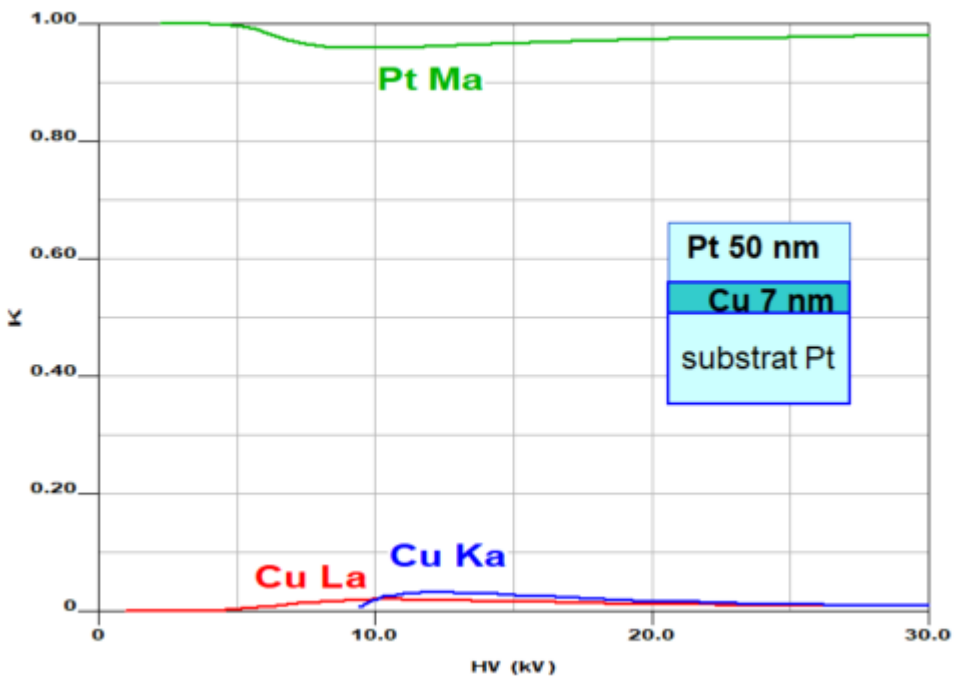


Initialisation des données :

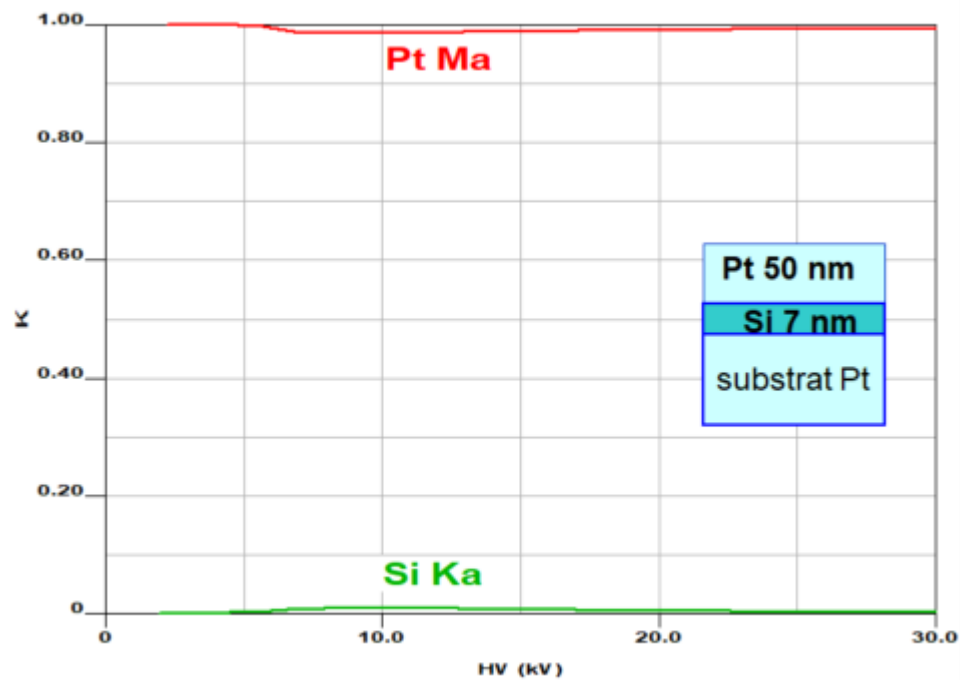
Ep. inconnues → = 10 nm.
Conc. inconnues → l'itération commence avec : Conc.=1/N
N : nbre. d'él^{ts} de la couche

écarts moyens (absolu et relatif)
entre k-exp et k-calculés

Analyse d'une couche très mince enterrée

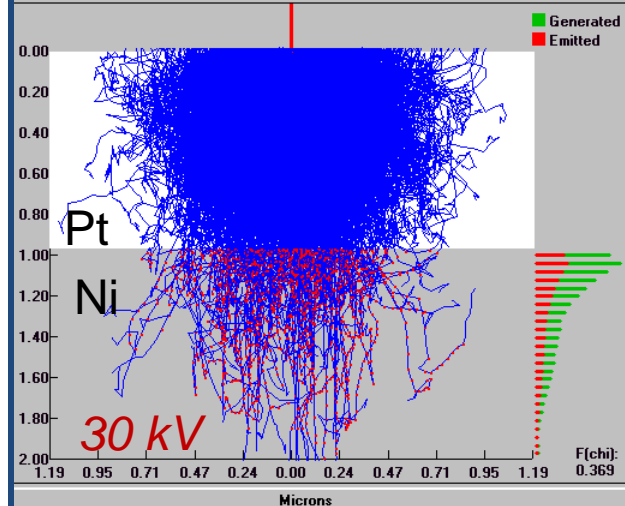
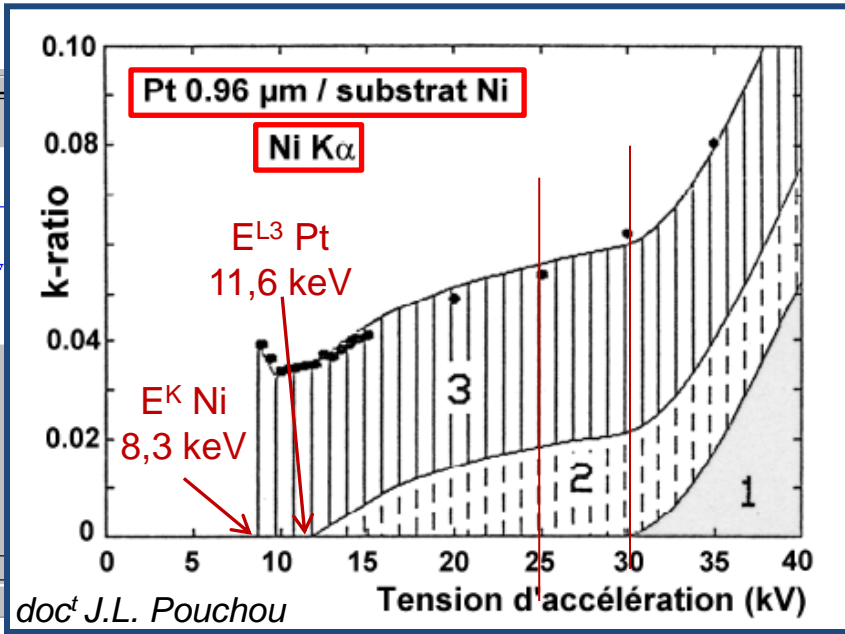
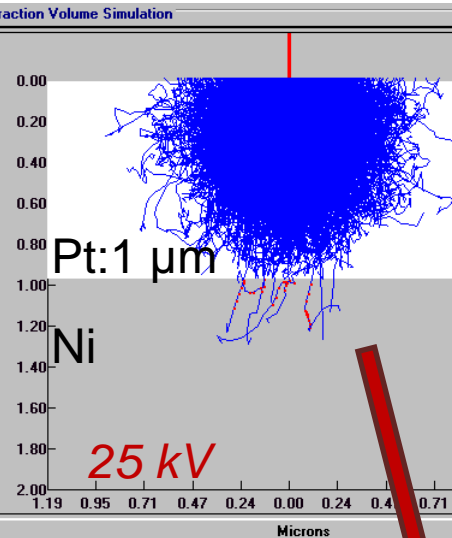


Influence du \bar{Z} de la couche fine enterrée



Phénomène de fluorescence X dans les éch. stratifiés

Contribution des différentes sources d'ionisation de Ni du substrat



Ni : Z=28
Pt : Z=78
E^K Ni : 8,3 keV
E^{L3} Pt : 11,6 keV
Pt L_α : 9,4 keV

- : points expérimentaux
- (1) : ray^t primaire créé par e⁻
- (2) : ray^t 2ⁿdaire créé par raie Pt L_α
- (3) : ray^t 2ⁿdaire créé par le FC (*de forte Int. car Z_{Pt} élevé*)

♦ jusqu'à 25 keV : Vol. d'excitation par e⁻ entièrement inclus ds. couche Pt, **pourtant k-ratio Ni K_α [4%-6%]**
♦ rayonnement Ni K_α 2ndaire généré :

- (3) par le FC émis ds. la couche : est observé dès le seuil d'excitation K Ni (8,3 keV)
- (2) par les raies émises ds. la couche : est observée dès le seuil d'excitation L₃ Pt (11,6 keV)
- (1) ♦ Ray^t Ni K_α primaire généré par les e⁻ incidents d'En. > 30 keV car ils sont ralentis par couche Pt

Fluo. X par les raies et le FC : prise en compte indispensable dans les éch. stratifiés Sinon : risque de conclure à la présence d'une couche de surface (ex. : Ni), analyse quanti. faussée