

ECOLE D'ETE GN-MEBA

Microscopie Electronique à
Balayage et Microanalyses

ANALYSE D'ECHANTILLONS STRATIFIES Principe et applications

Florence Robaut



Organisation :



GEOSYSTEMES

Supports techniques :



Autres supports :



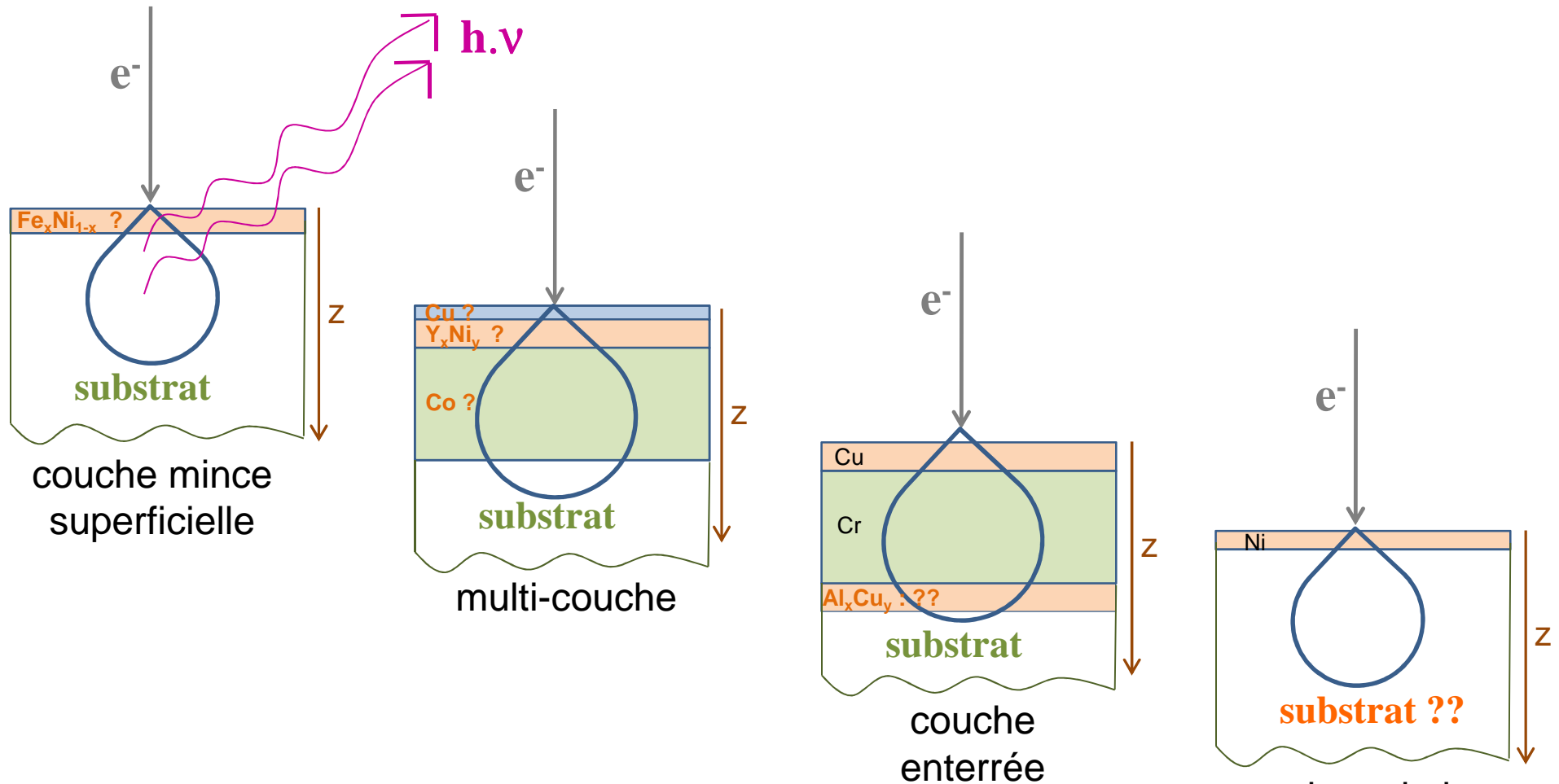
Analyse d'échantillons stratifiés - Principe et applications

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- J.L Pouchou, F. Pichoir, La Recherche Aérospatiale, 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 S^t 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



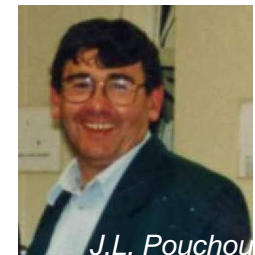
Couche mince :
épaisseur $<$ prof. ultime d'ionisation $-\Phi(\rho \cdot z_{ultime})=0-$

Analyse 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 à la dét. 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 réalistes, généralement de type $\Phi(\rho.z)$, 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 STRATAGEM™ (J.L.Pouchou-SAMx)
 - autre logiciel : XFILM™ (C.Merlet)-Synergie4-



Logiciels d'analyse des échantillons stratifiés

Ils permettent :

- le calcul des épaisseurs massiques des compositions des couches de la composition du substrat si nécessaire
 - les simulations de données d'analyse X - k_{ratios} - pour une définition 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 :

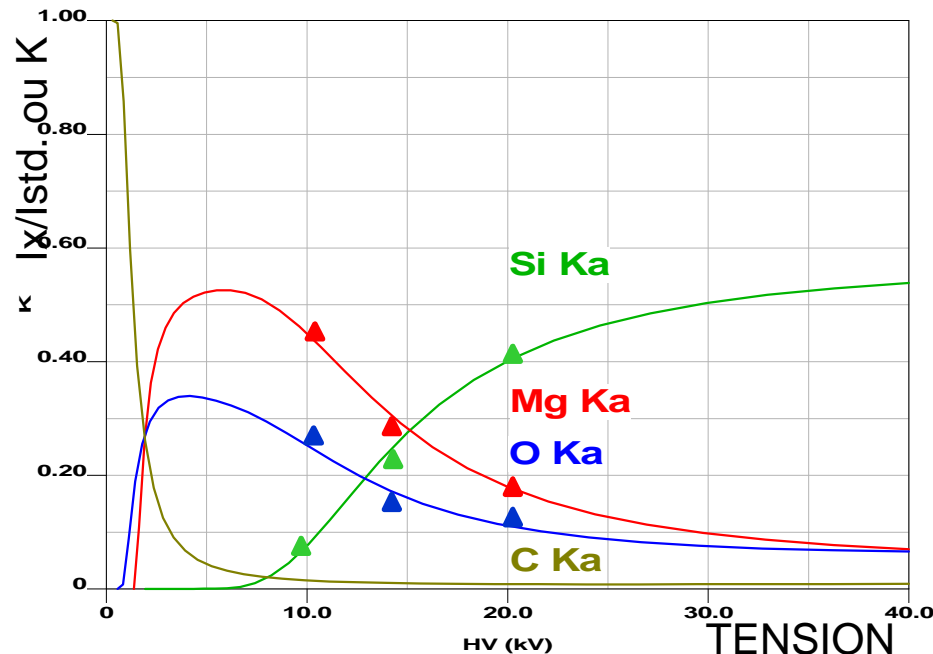
Description de l'Echantillon				Stratagem				
Couche	Elément	Conc	# atomes	Ep. massique	Epaisseur	Densité		
+ - ↑ ↓	+ - ↑ ↓			($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	(nm)			
1	C	k 1.0000	1.0000	k 3.40	15.00	2.27		
2	O	u 0.0000	0.0000	u 3.60	10.00	3.60		
	Mg	u 0.0000	0.0000					
Substrat	Si	k 1.0000	1.0000					

◆ **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 :

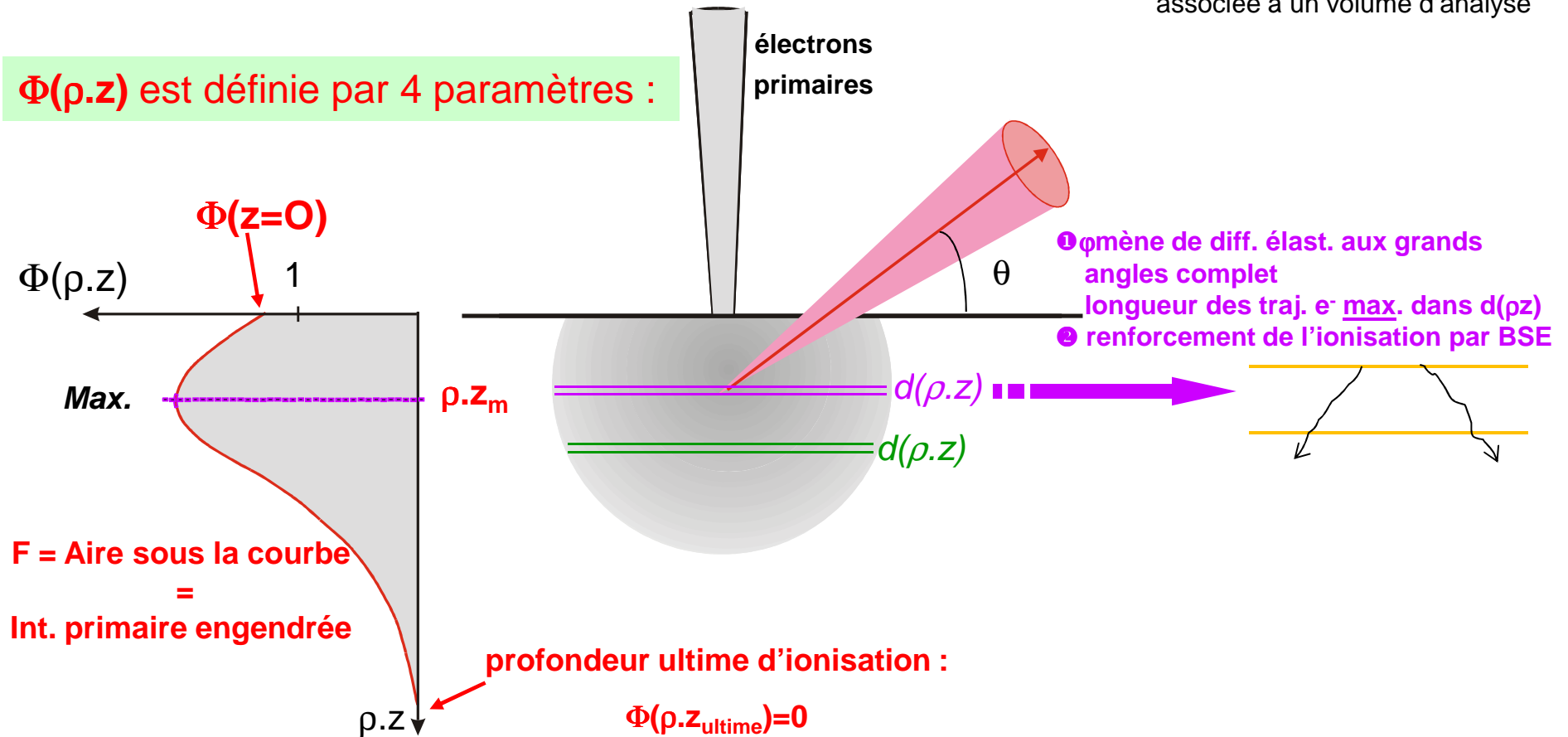
Courbes des k_{ratios} calculés en fct. de la tension
pour Compo. et Ep. massiques données
ET les valeurs des k_{ratios} mesurées

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

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

$\rho.z$: masse par unité de surface associée à un volume d'analyse

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



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

- échantillon homogène en composition → concentration 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 $\Phi(\rho.z)$ pour un ray^t donné dépendent de :

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

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

- **prof. ultime d'ionisation**

- **ionisation superficielle $\Phi(z=0)$**

- **prof. $\leftrightarrow \Phi(\rho.z)$ MAX**

- **aire F de $\Phi(\rho.z)$**

ECH. STRATIFIES :

Ces 4 paramètres dépendent de la localisation en profondeur des couches de \bar{Z} faible et fort

→ calculés comme étant ceux d'éch. homogènes virtuels, éch. \neq pour chacun des 4 paramètres

Prise en compte de l'influence des \neq couches via 4 lois \neq de pondération

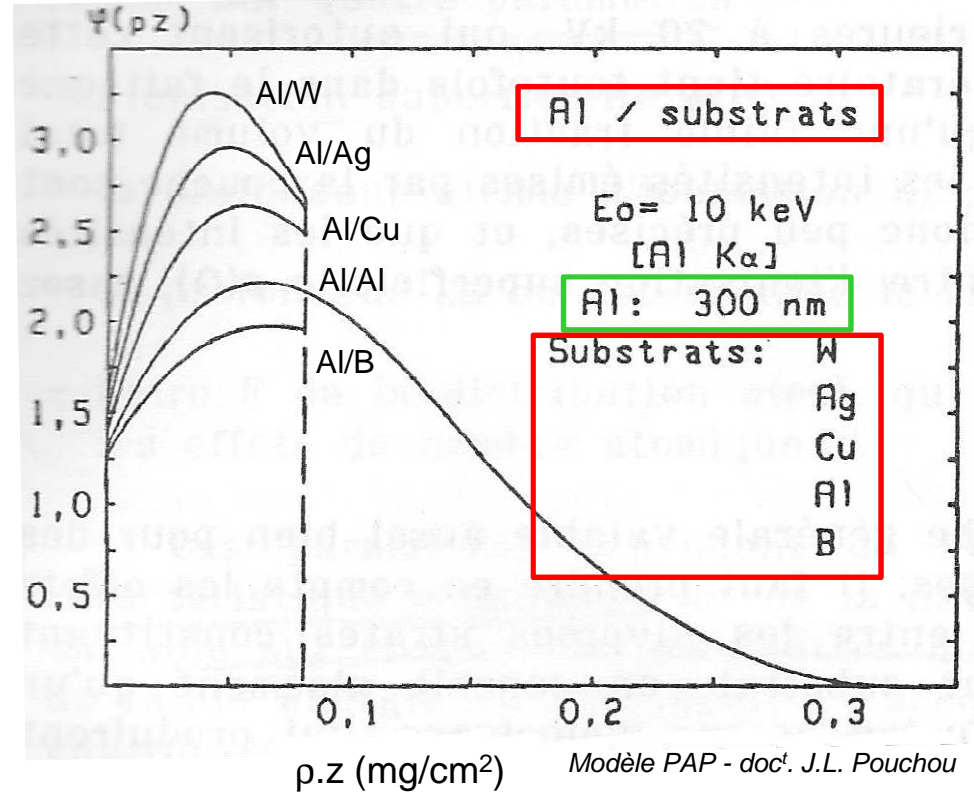
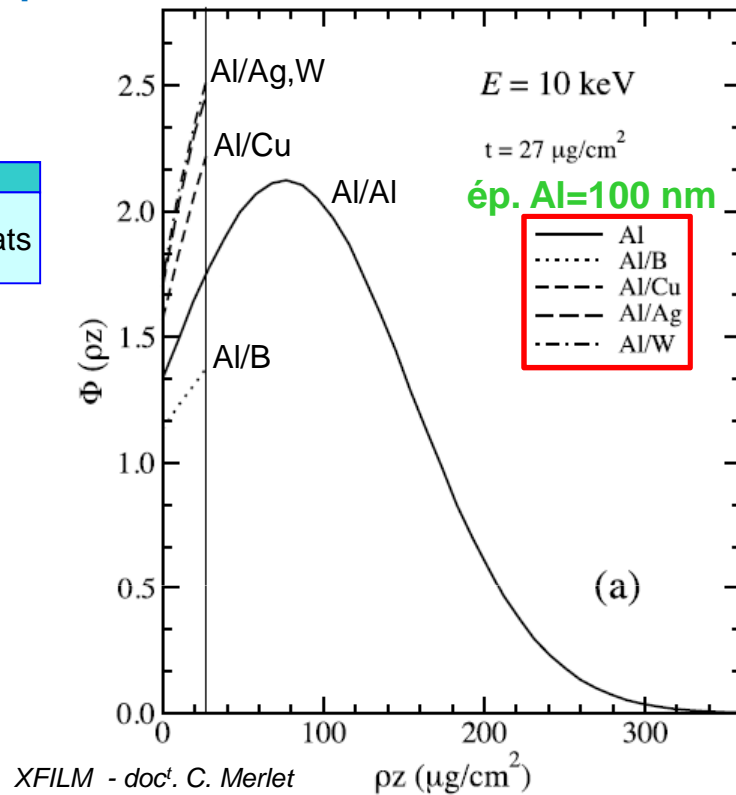
Approximation : pour un ray^t donné, pas de discontinuité brutale de $\Phi(\rho.z)$ aux interfaces

**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

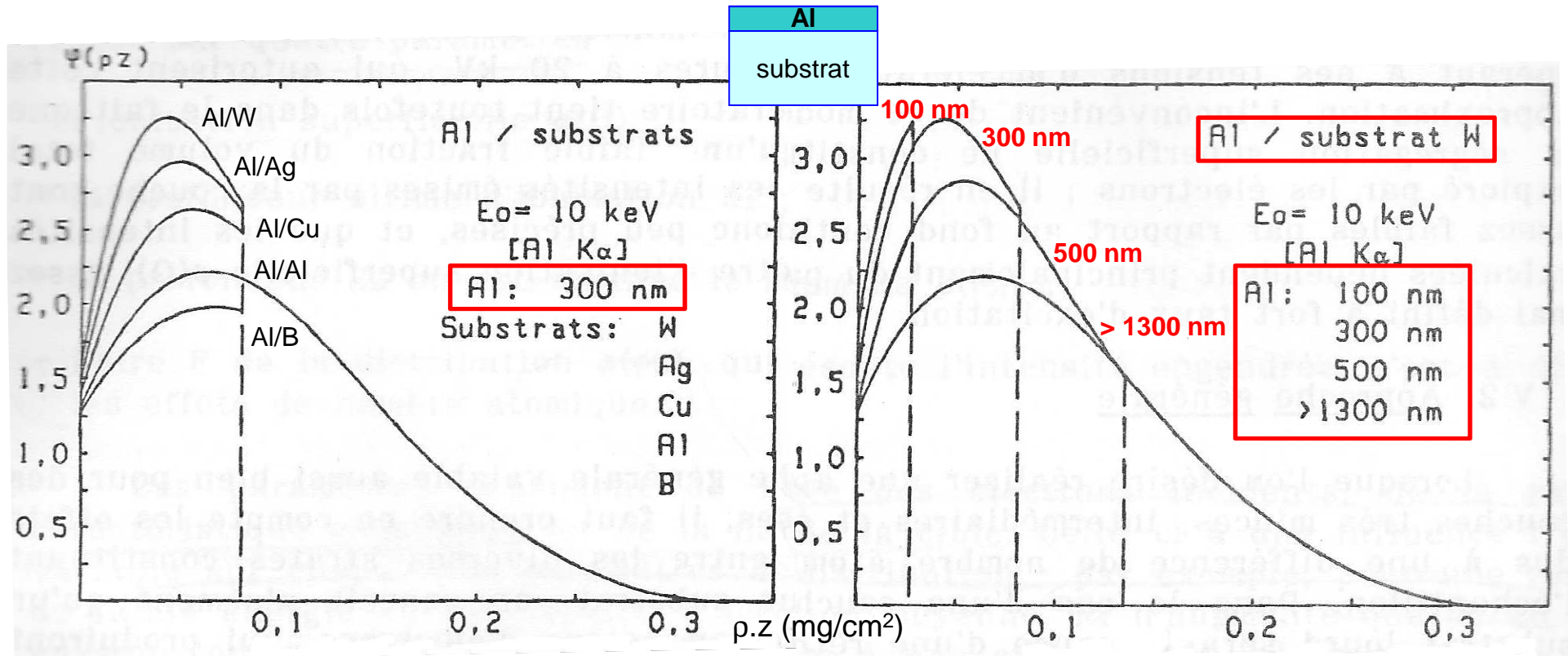
Al
≠ substrats



- 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
- Al 100 nm : à la surface, influence des e^- rétrodiffusés par le substrat - voir $\Phi(z=0)$ -,
Al 300 nm : effet (-) 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 $\Phi(\rho.z) \uparrow$ en hauteur (dû aux BSE) et se rapproche de la surface (phénomène 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



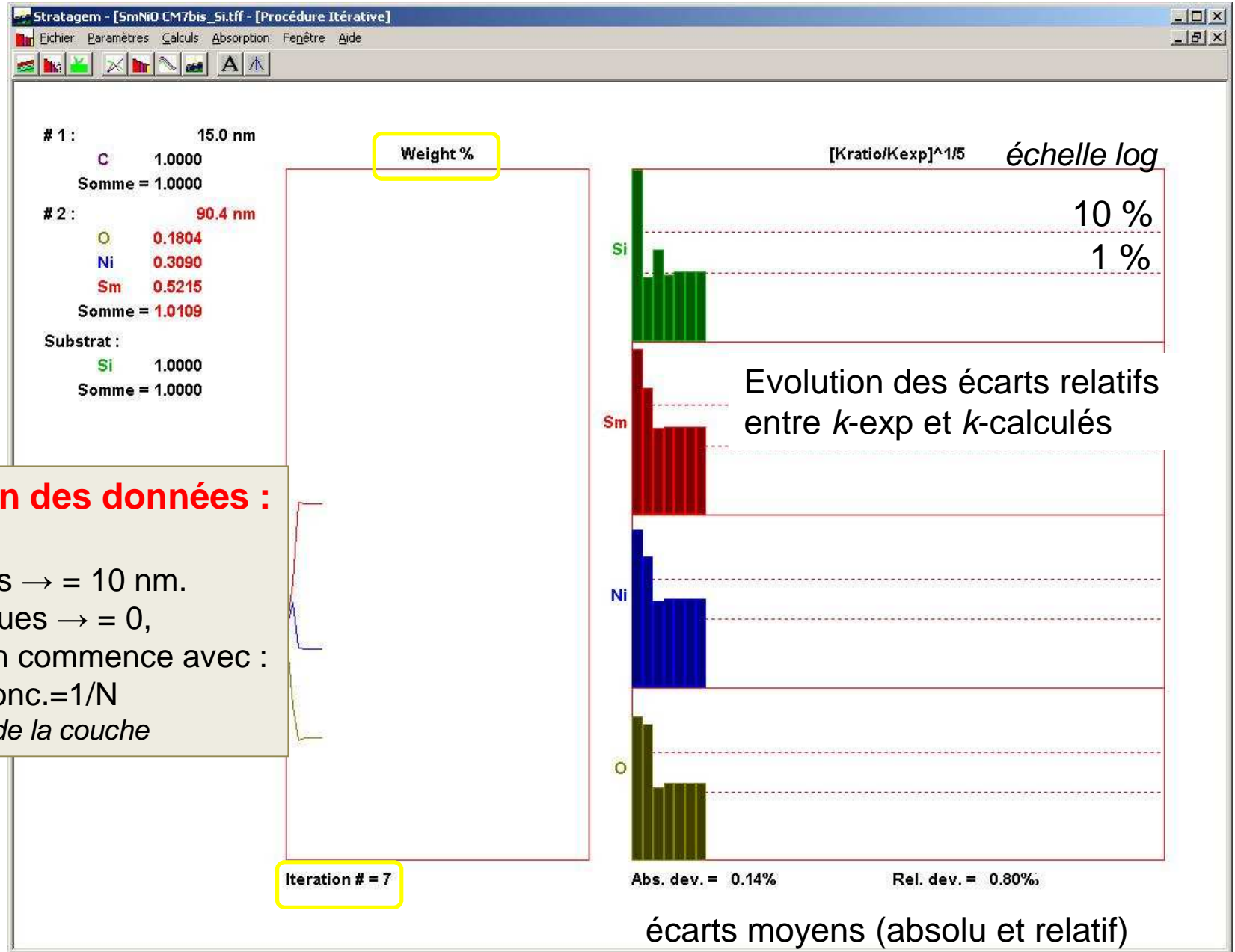
PAP - doc. J.L. Pouchou

- 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 $\Phi(\rho.z) \uparrow$ en hauteur et se rapproche de la surface

Logiciels d'analyse - Procédure itérative



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

$$\begin{aligned} \Delta^0 &\leftrightarrow \text{ép. } T_j \text{ courante} & \delta T_j &\sim T_j / 20 \\ \Delta^+ &\leftrightarrow \text{ép. } T_j + \delta T_j \\ \Delta^- &\leftrightarrow \text{ép. } T_j - \delta T_j \end{aligned}$$

par itération simple :

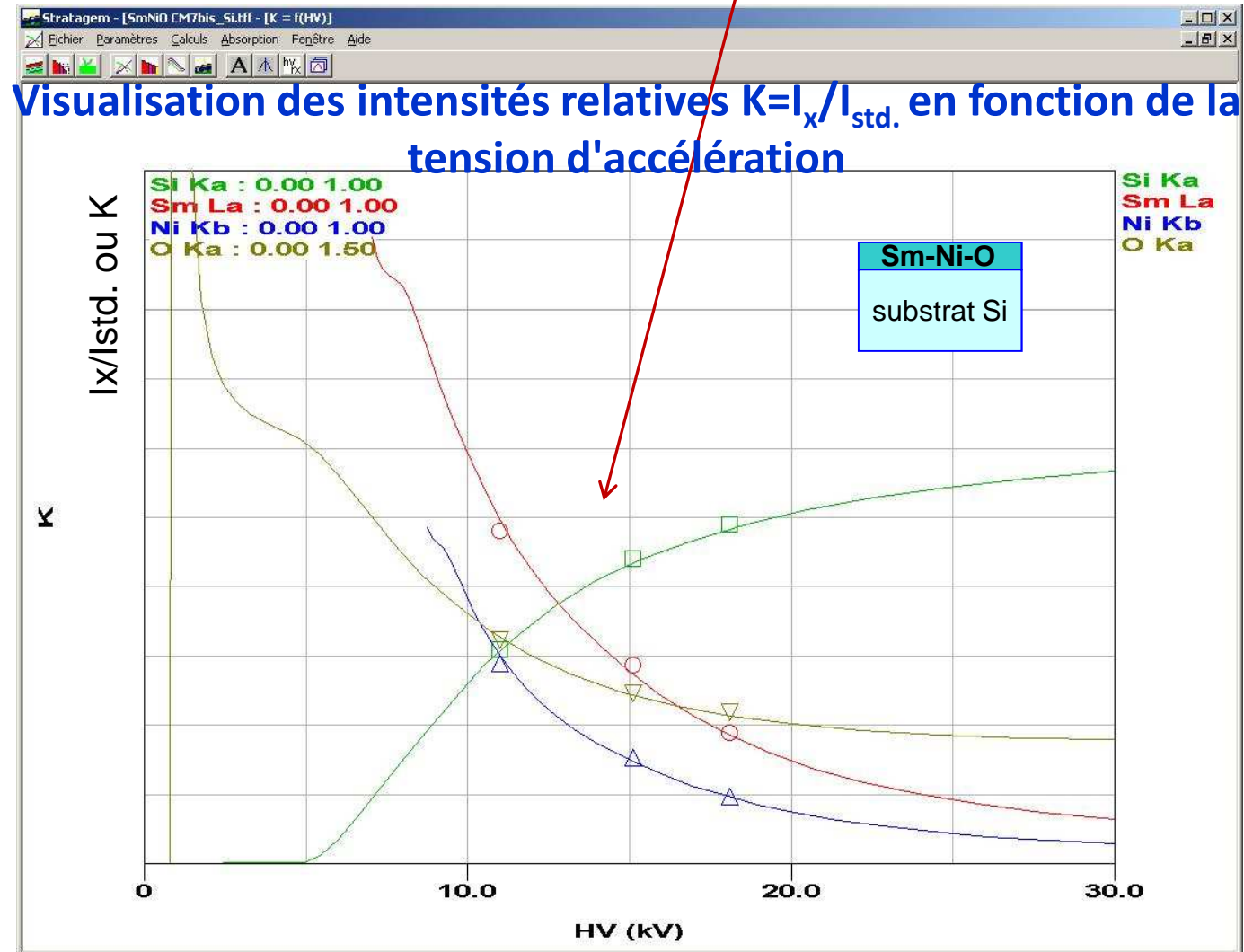
$$T_{j+1}(s) = T_j(s) \frac{\sum_i K_{\text{exp}}(i)}{\sum_i K_{\text{calc}}(i)}$$

Fin de l'itération : toutes les valeurs des Conc. et Ep. stationnaires (*écart* $<10^{-4}$)

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

Description de l'Echantillon							
Couche	Elément	Conc	# atomes	Ep. massique ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	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

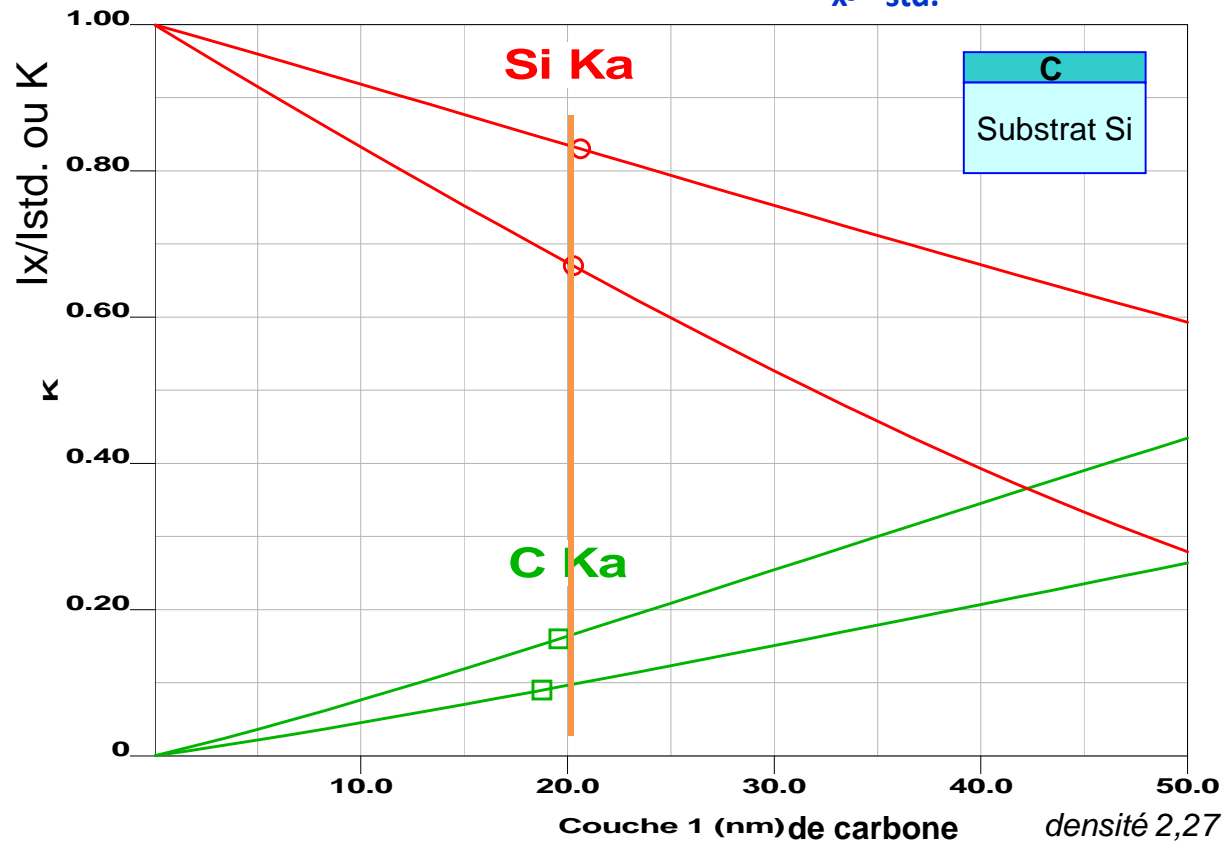


Logiciels d'analyse : Contrôle des résultats - Courbes $K = f(\text{épaisseur})$

Détermination d'épaisseur : Accord entre mesure et calcul

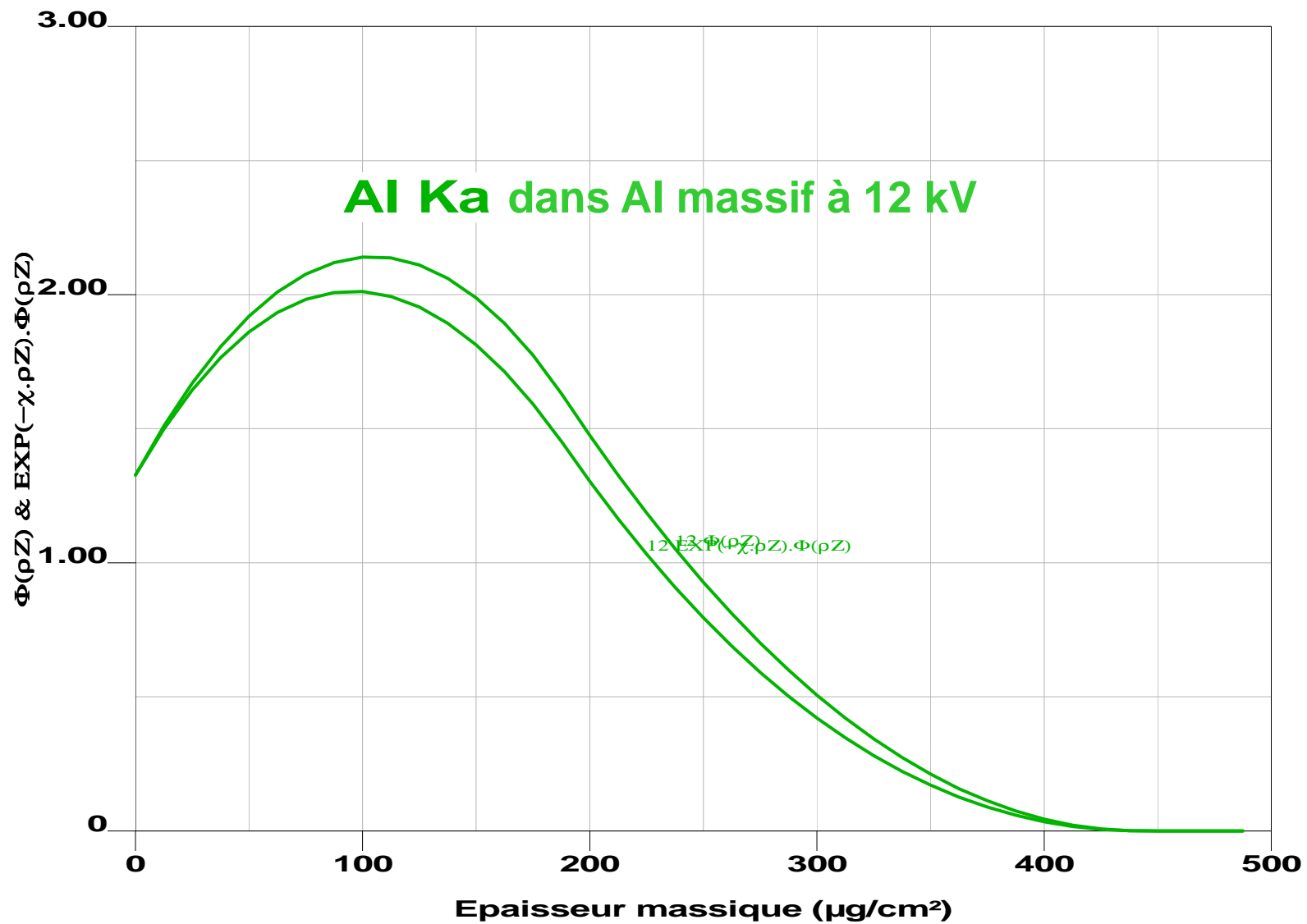
Exemple : détermination ép. C / Si

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



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

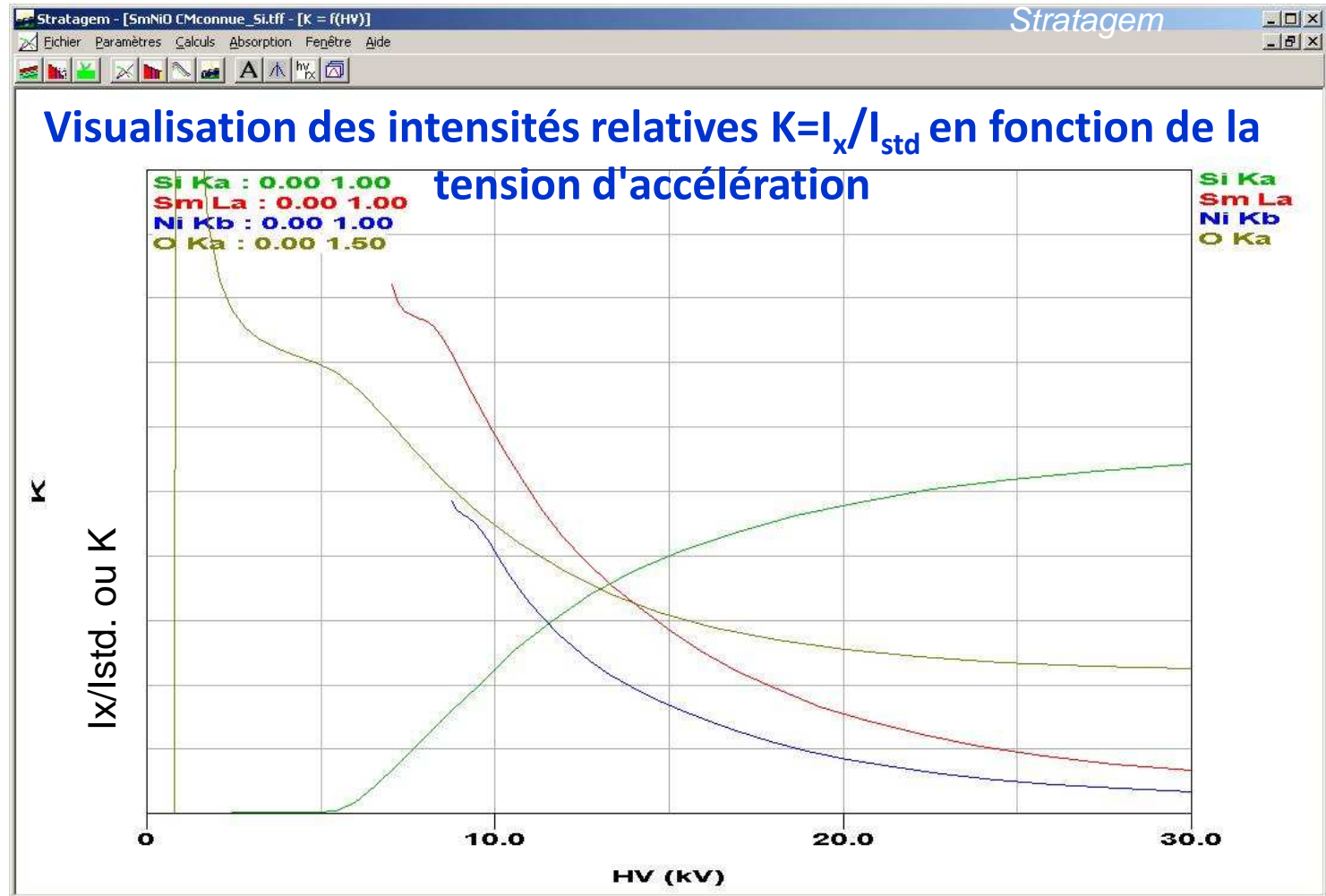
Stratagem - [SmNiO CMconnue_Si.tff]

Fichier Paramètres Calculs Absorption Fenêtre Aide

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	k 0.2050	12.000	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			

← Pour une structure donnée



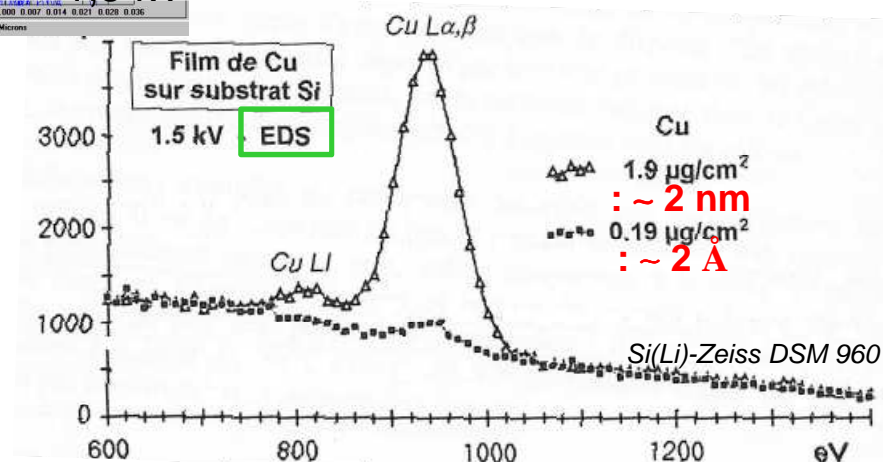
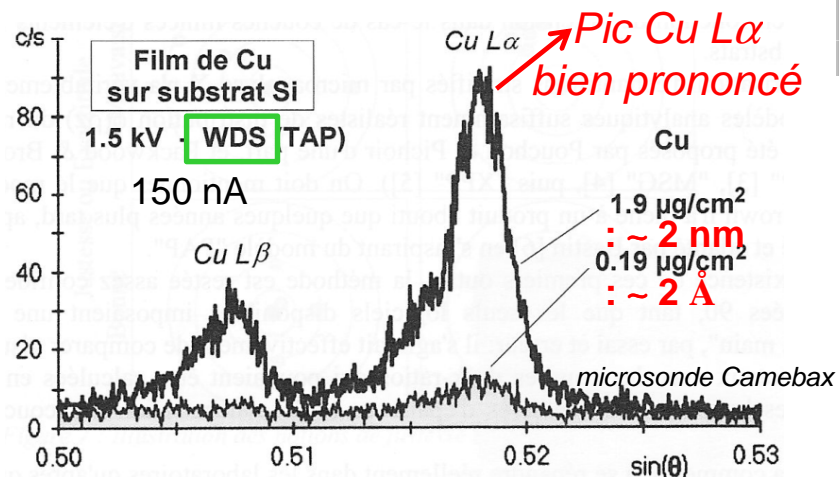
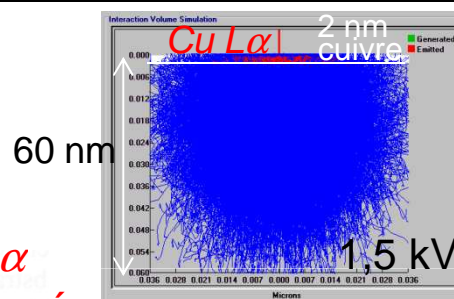
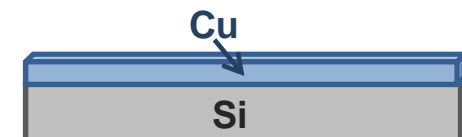
**Spécificités
de l'analyse X
des échantillons stratifiés**

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 :



Ray^{ts} de haute En. générés à très faible taux d'excitation (faibles V_{acc})
 \rightarrow conditions non favorables pour la sensibilité en surface

Sensibilité à la surface de la microanalyse X

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

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} .)

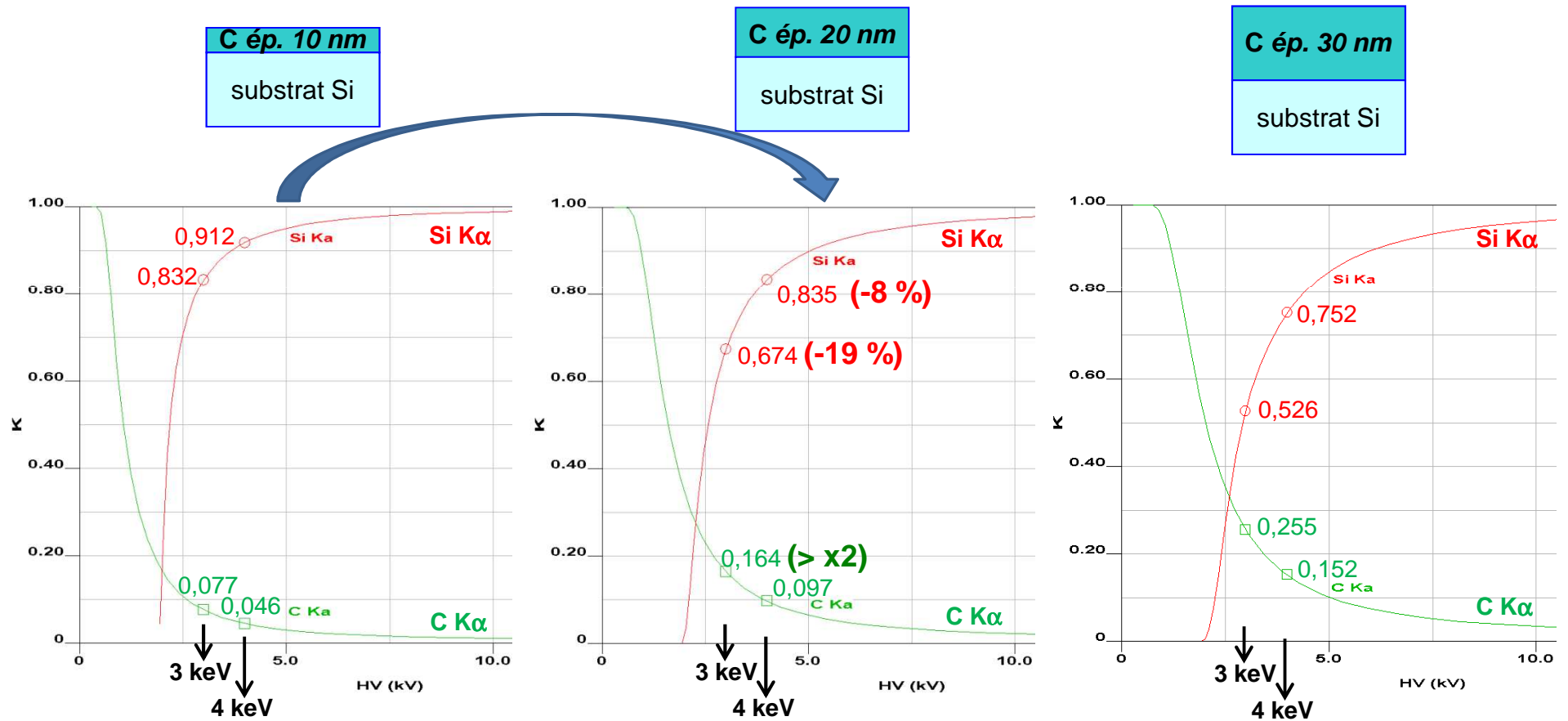
Cible Cu pur

Raie (seuil d'excitation)	Tension (kV)	Profondeur d'excitation (nm)	Taux d'excitation	Taux de comptage net (coups/s)	Rapport pic/fond	
Cu Lα (0.933 keV)	TAP	10	1.34	160	60	
	100 nA	1.67	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
		10.60	2000	1.18	2000	40
		11.76	3000	1.31	5500	75

Prof. d'excit^θ varie très vite avec V_{acc} .
 → *contrôle difficile de l'exploration progressive en profondeur*

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 Couche C



En. C Kα : 0,28 keV
En. Si Kα : 1,74 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 de mesure à basse tension
liées à la pollution de surface
involontaire et incontrôlée**

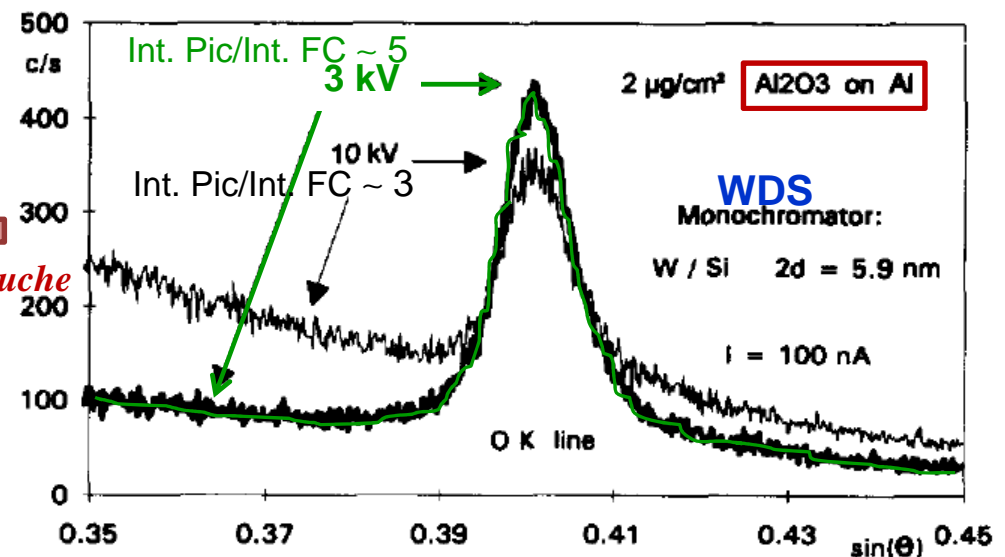
(pollution, oxydation, contamination sous le faisceau,..)

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

k-ratio O $\text{K}\alpha$:

3,5 % à 3 kV
1,3 % à 5 kV
0,4 % à 10 kV

←
*Cas de cette couche
d'oxyde*



Doc^t J.L. Pouchou


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..

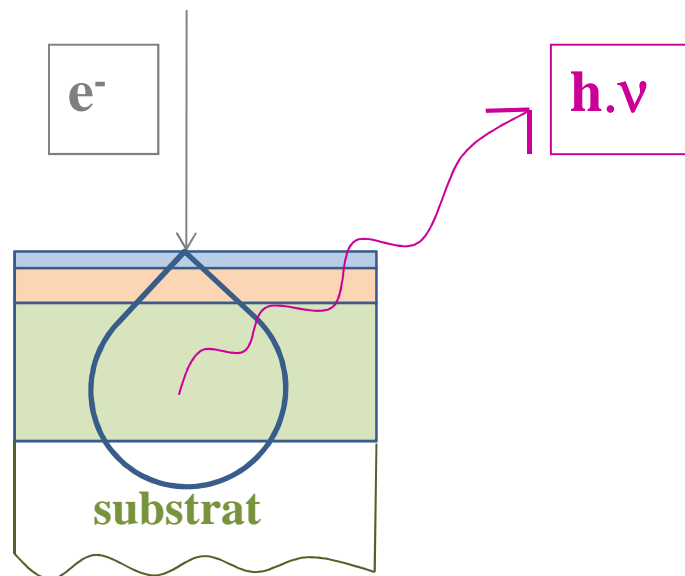
**..mais aussi de couches plus épaisses
ou de couches profondément enterrées**

Analyse d'une couche 'épaisse' ou profondément enterrée

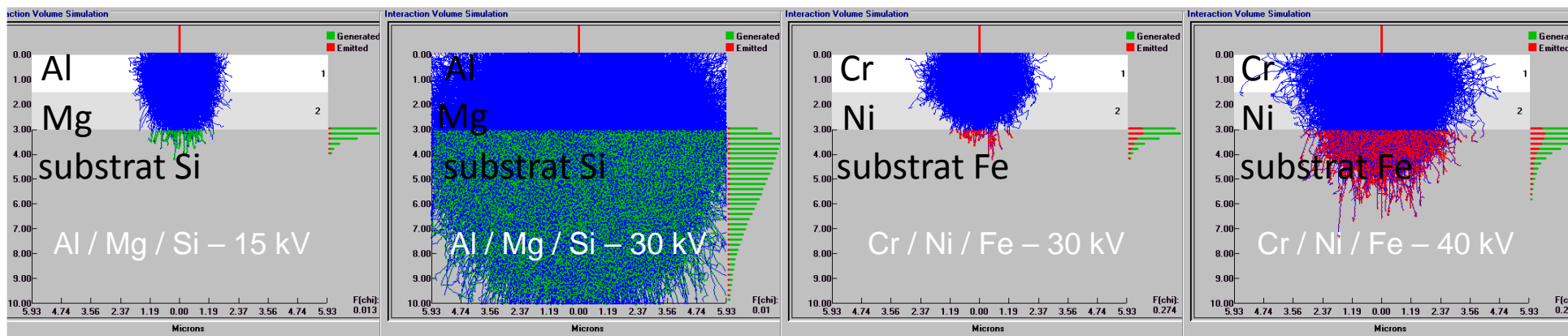
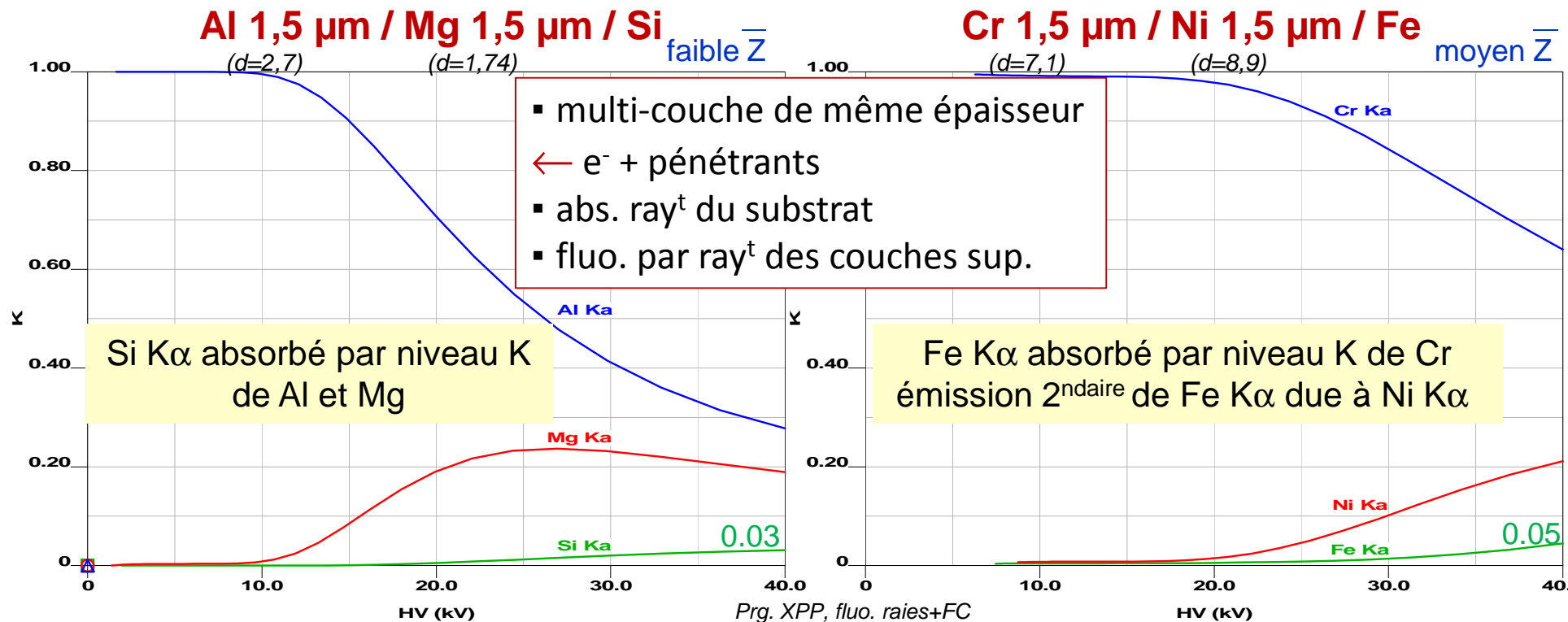
$\sim 1 \text{ mg/cm}^2$, $\rho=10 \rightarrow \text{ép.} \sim 1 \mu\text{m}$

Nécessité de :

- ◆ Travailler à $V_{\text{acc.}}$ **élevée** \rightarrow profondeur d'excitation 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

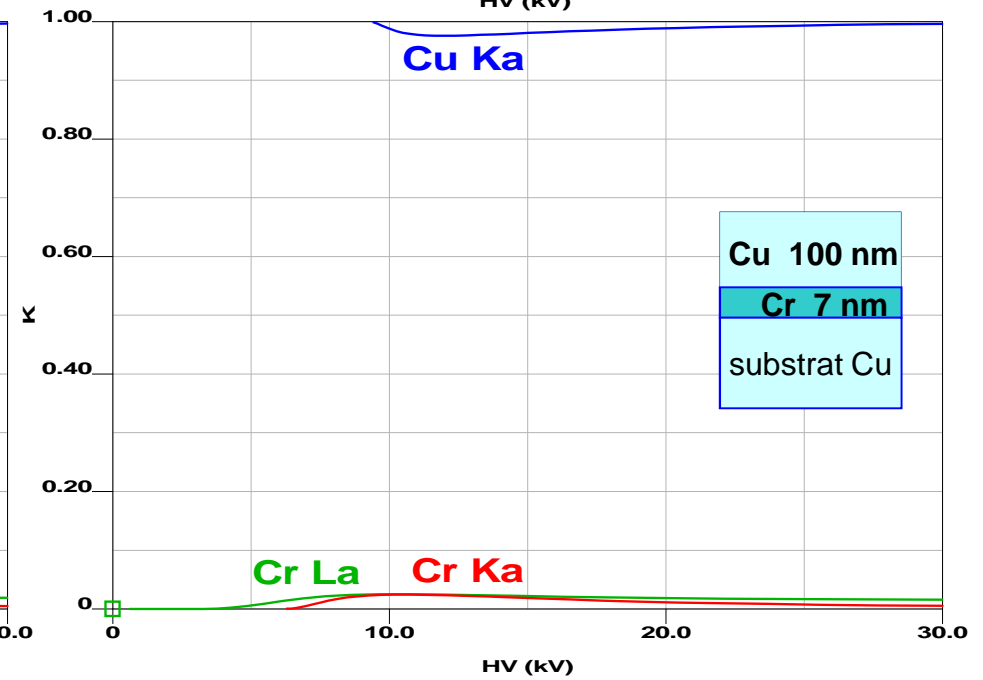
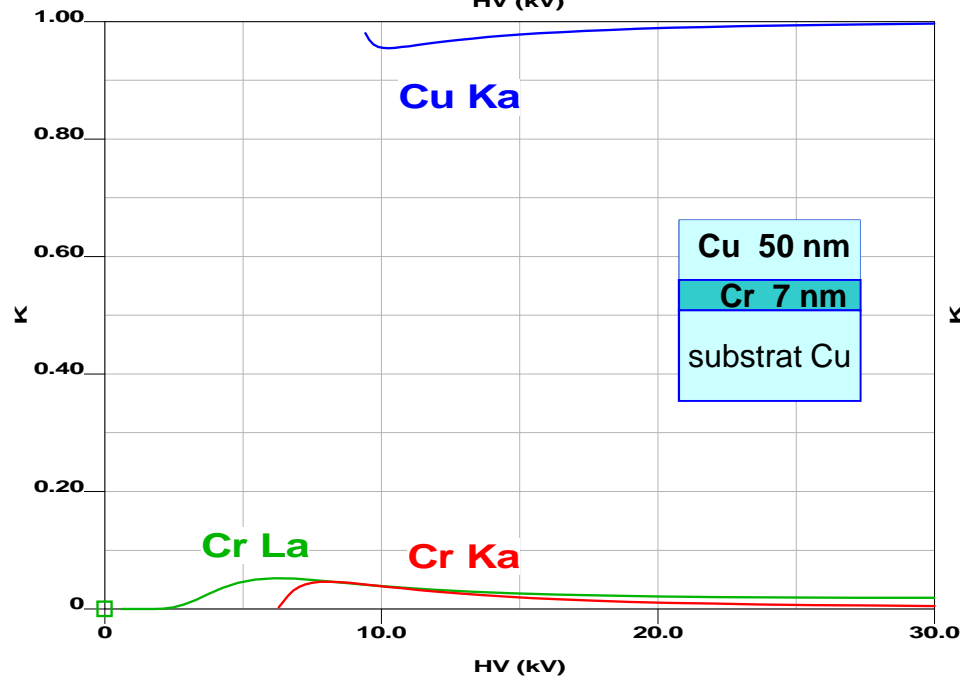
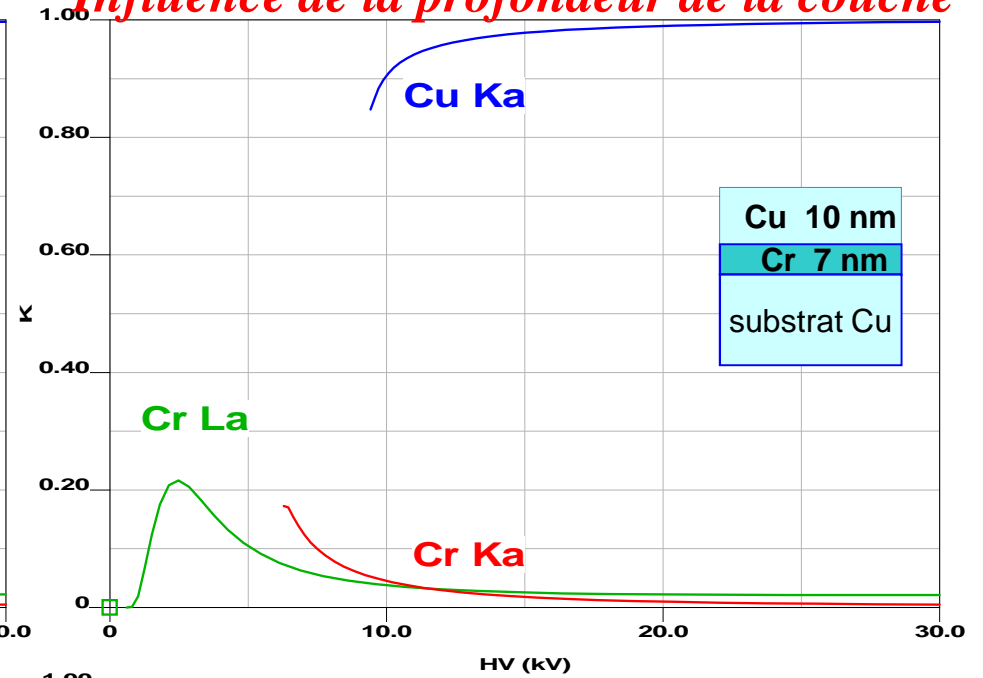
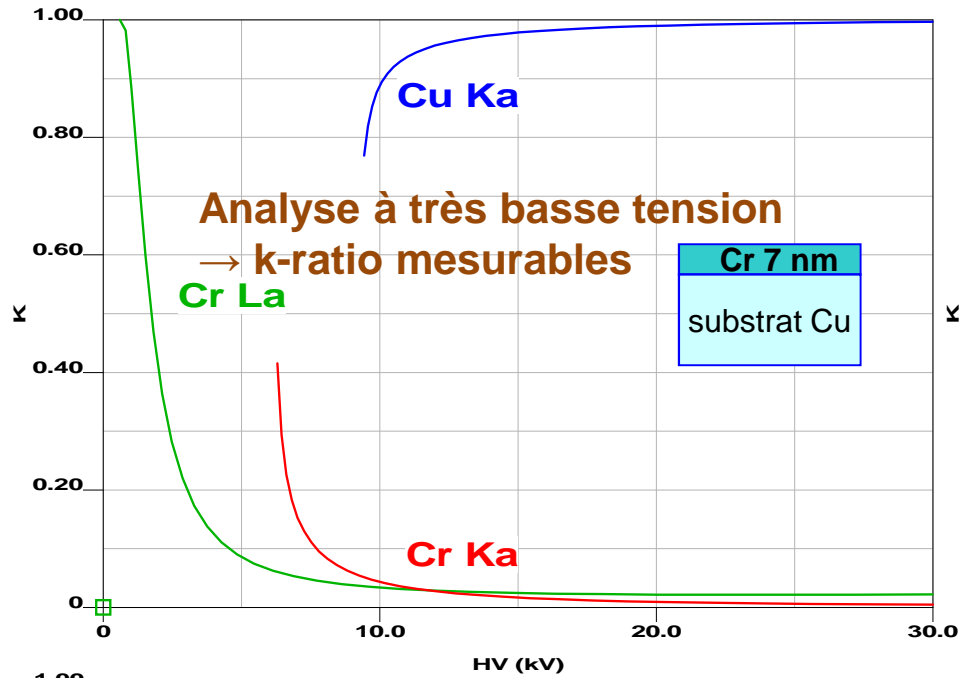


Signal du substrat : presque entièrement absorbé : plus utilisable pour caractériser la MC

Caract^θ possible : avec Mg Kα , Ni Kα à HV la plus élevée pour accéder à ép. Couche

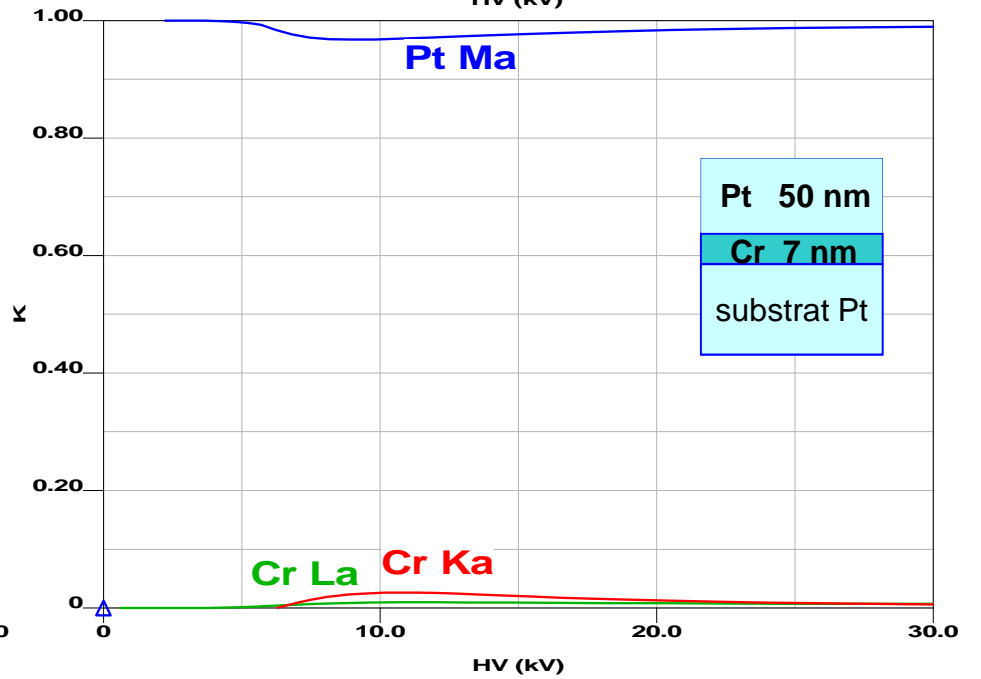
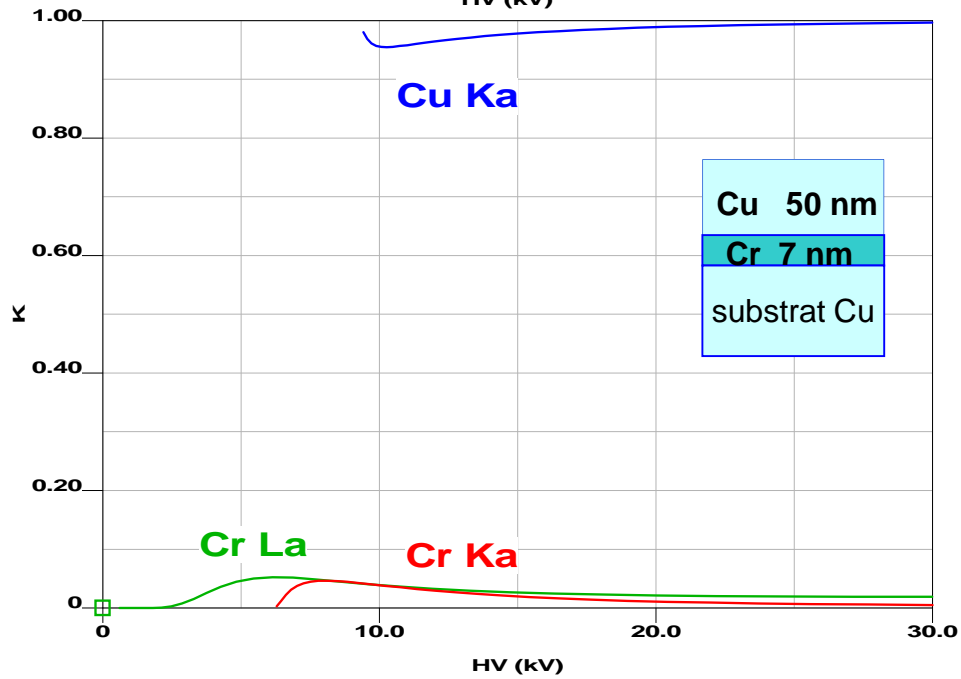
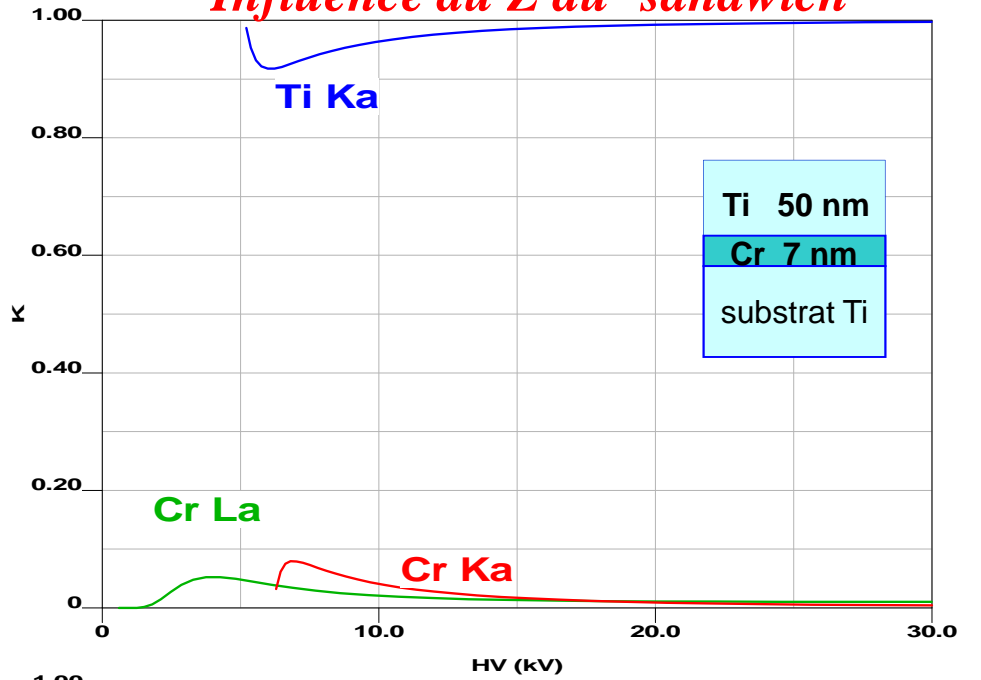
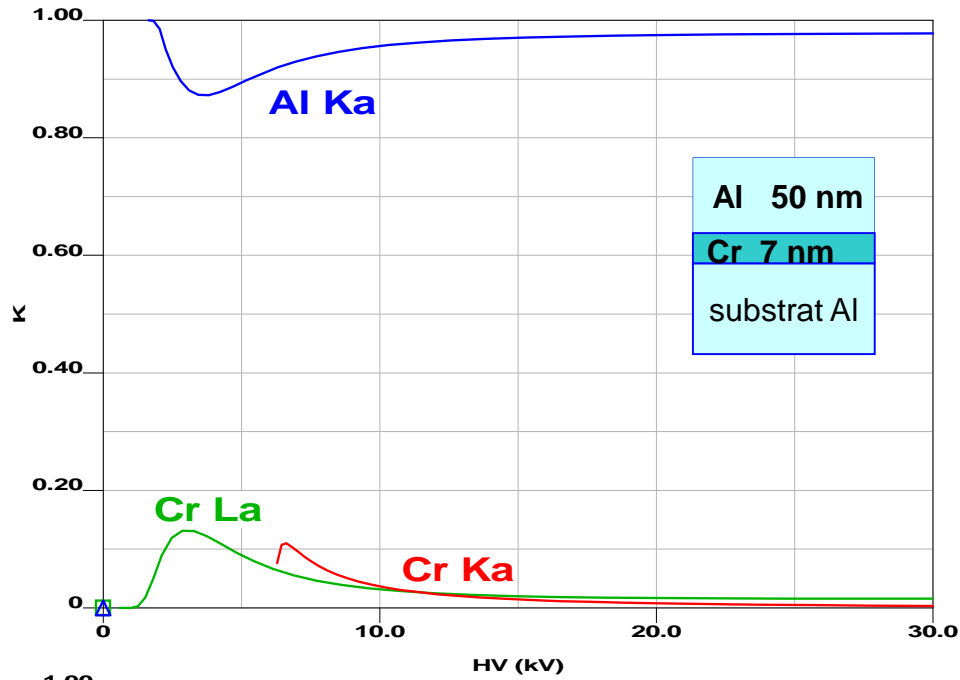
Analyse d'une couche très mince enterrée

Influence de la profondeur de la couche



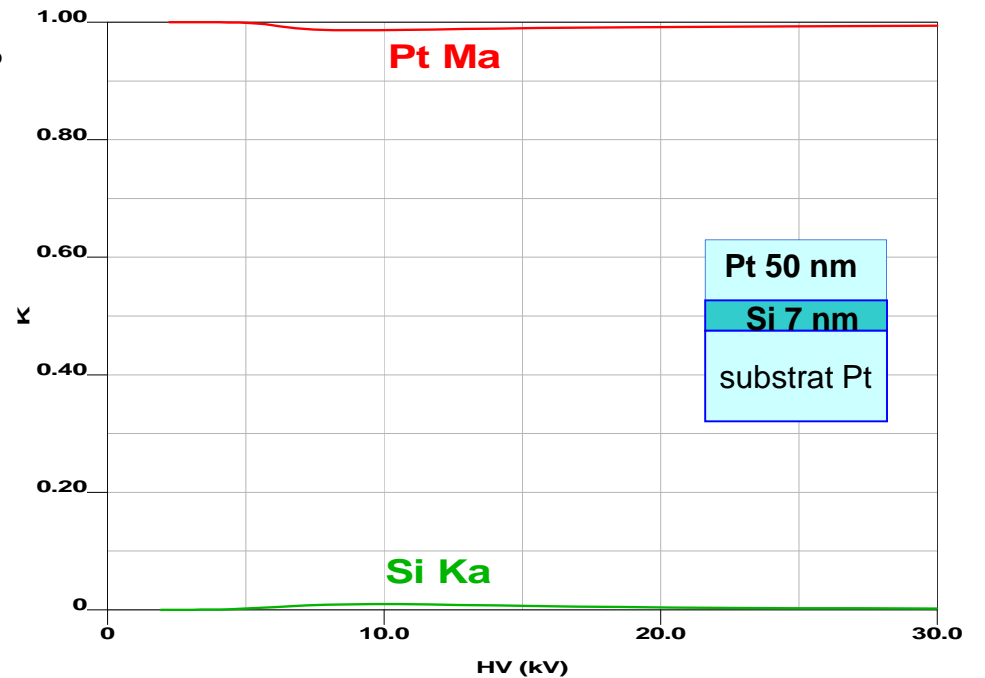
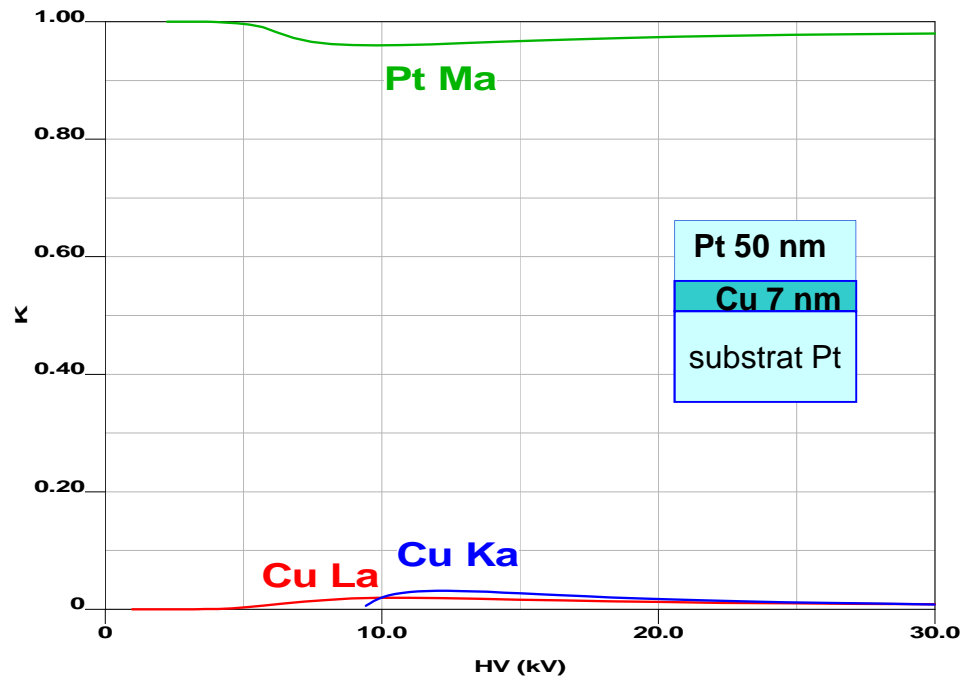
Analyse d'une couche très mince enterrée

Influence du \bar{Z} du 'sandwich'



Analyse d'une couche très mince enterrée

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



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 :
 - l'épaisseur massique
 - la naturedu (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 :

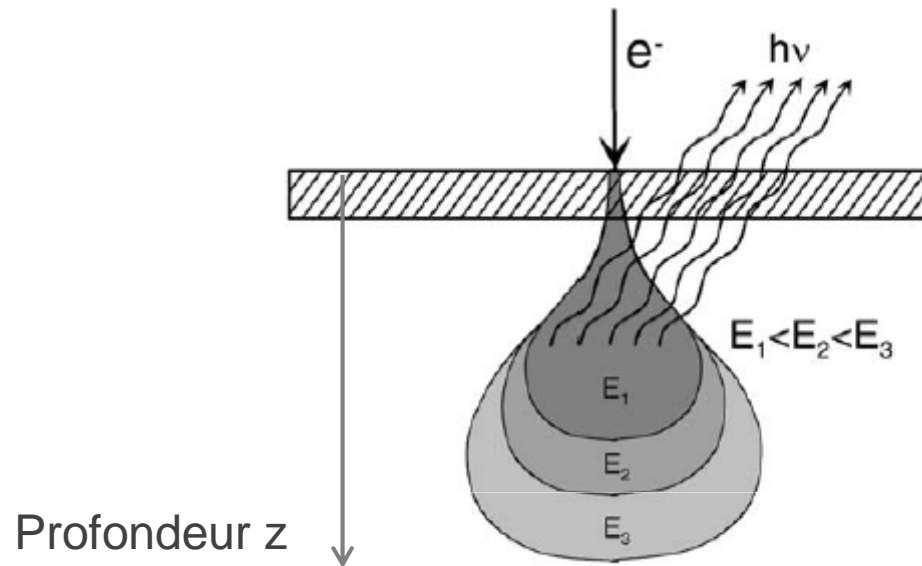
Int._{émergente} doit être sensible à l'épaisseur de la couche

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

- **Pour plus de sécurité :**

ajouter l'analyse d'un él^t. 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

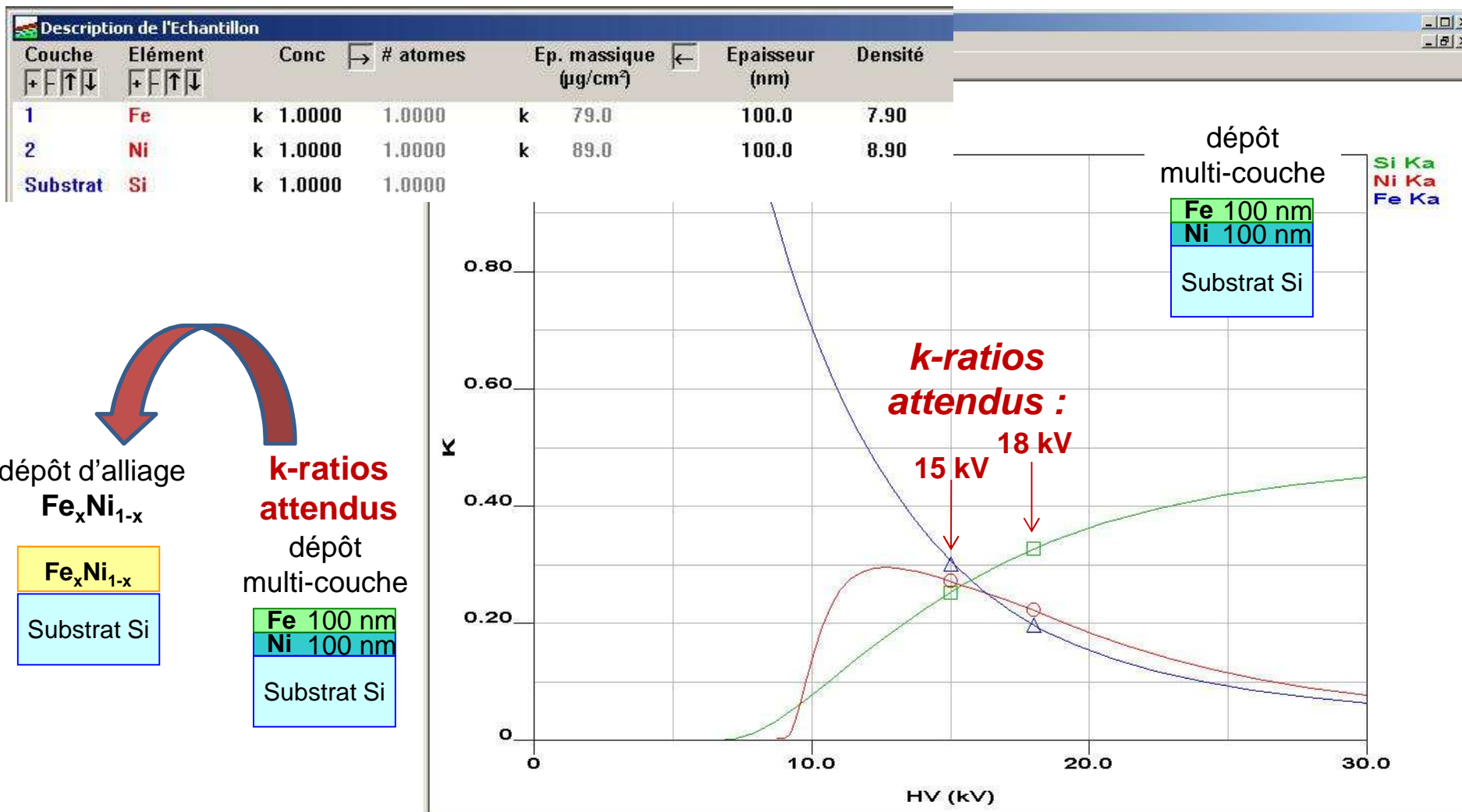


: Cas où éléments communs à plusieurs strates, substrat compris

Pourquoi analyser les couches minces à plusieurs tensions ?

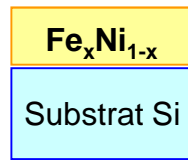
Pour différentes descriptions d'un échantillon stratifié

A une tension donnée : **k-ratios quasi-identiques**
pour tous les éléments analysés

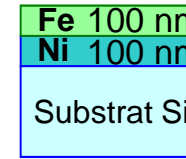


Pourquoi analyser les couches minces à plusieurs tensions ?

dépôt d'alliage
 Fe_xNi_{1-x}



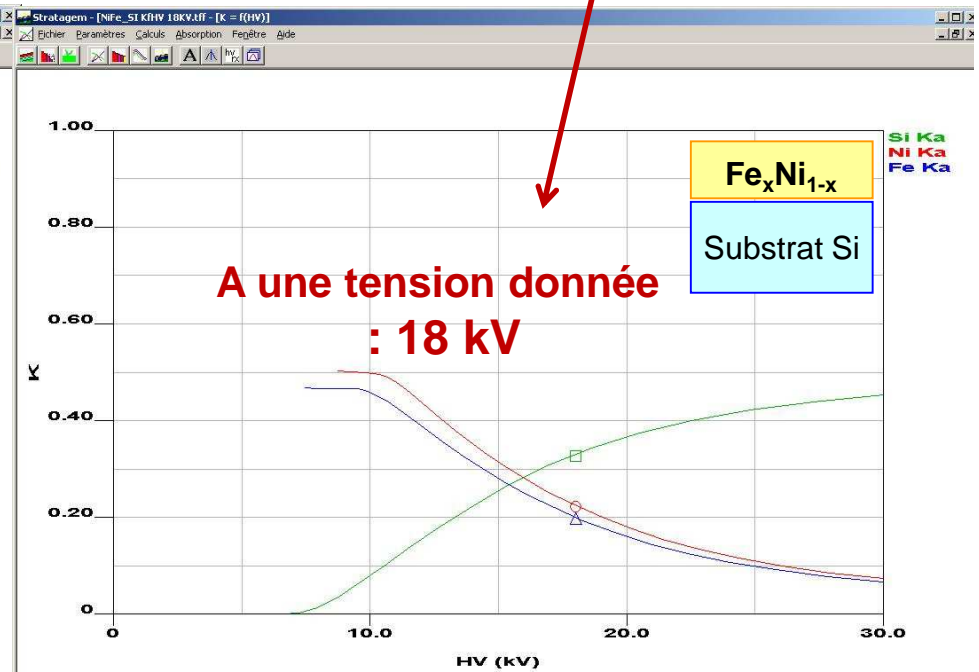
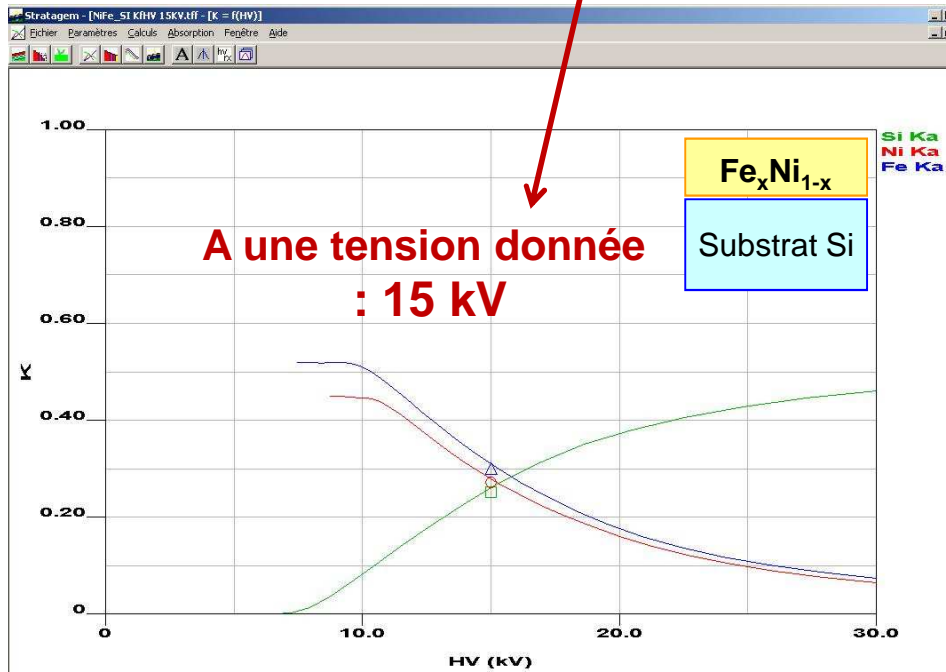
dépôt
multi-couche



**k-ratios
attendus**

Description de l'Echantillon						
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			

Description de l'Echantillon						
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			

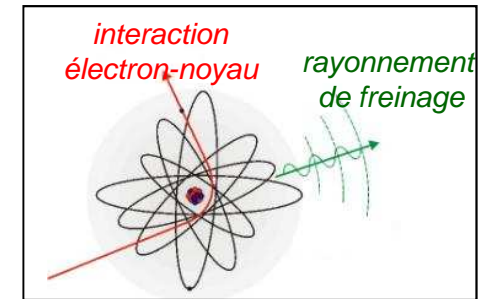


⇒ ambiguïtés levées en travaillant à \neq tensions d'analyse

Phénomène de fluorescence X dans les éch. stratifiés

Florescence X générée par le FC :

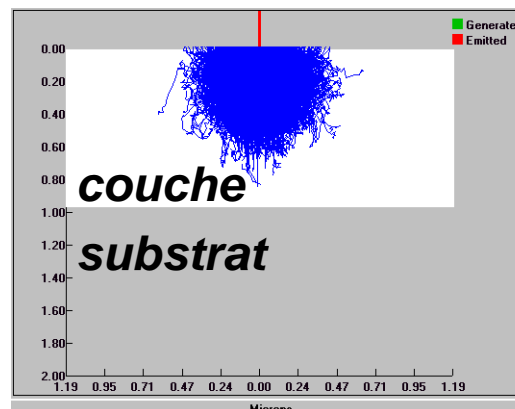
Souvent négligée dans l'analyse d'éch. homogènes
(car ± éliminée en faisant le rapport d'Int. à un témoin)



Rappels : RX plus pénétrants que les e^- → émission X 2ndaire concerne des Vol. importants

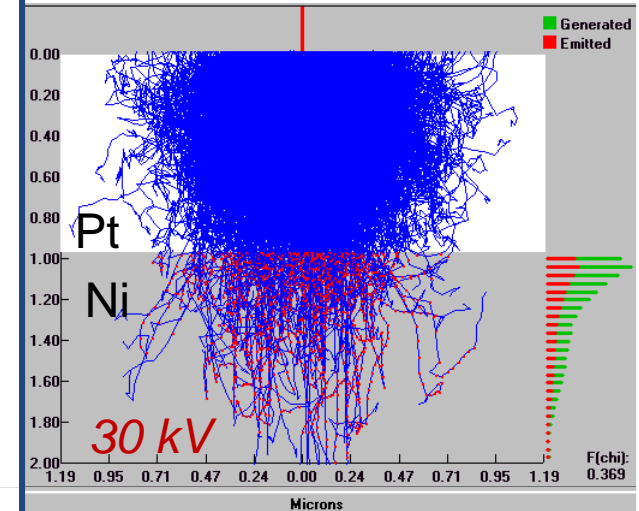
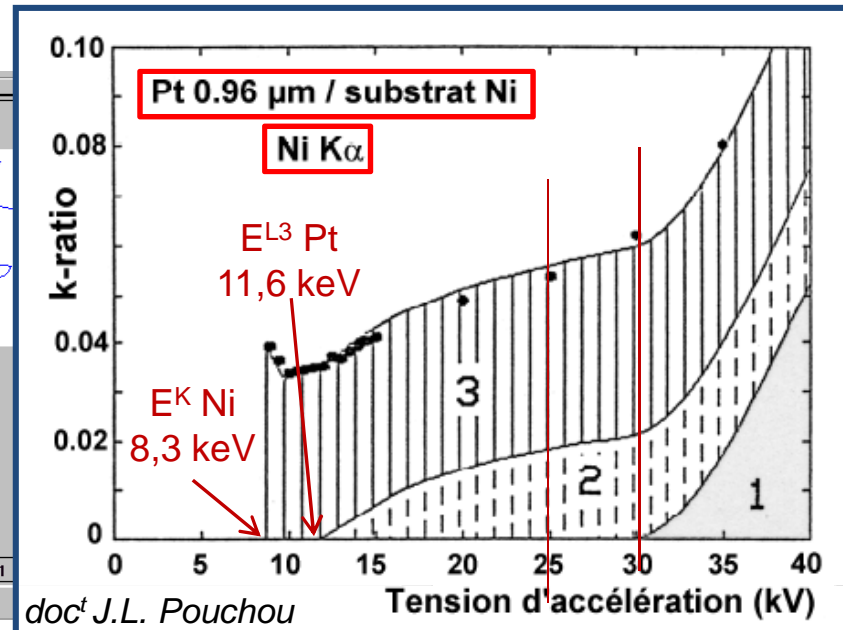
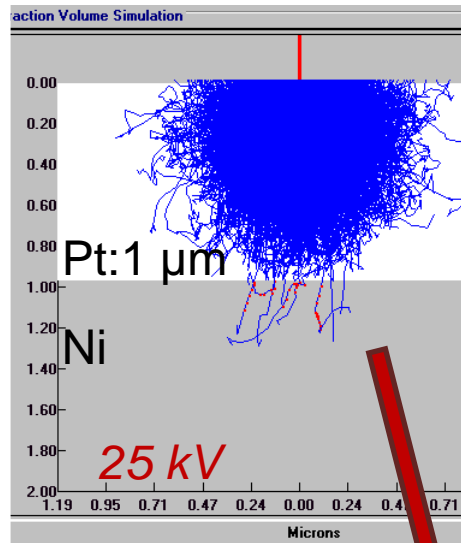
Ech. stratifiés : fluorescence X générée par les raies et le FC

On peut avoir émission X significative du substrat même si :
 $V_{acc.}$ des e^- telle que Vol. primaire d'excitation entièrement inclus dans couches superficielles



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
 $Pt L\alpha$: 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

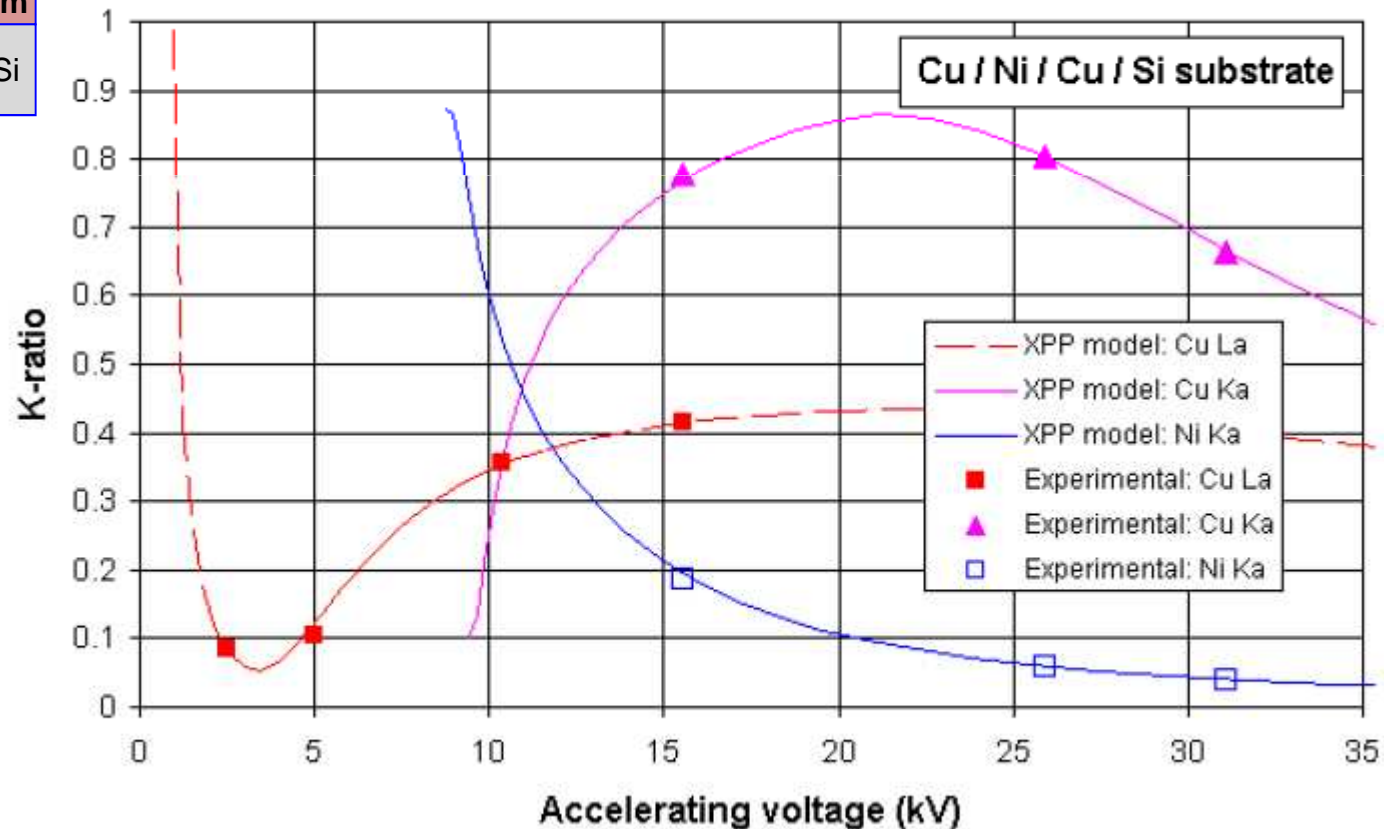
Analyse d'un même élément avec plusieurs raies

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

Cu 1.7 nm
Ni 50 nm
Cu 900 nm
substrat Si

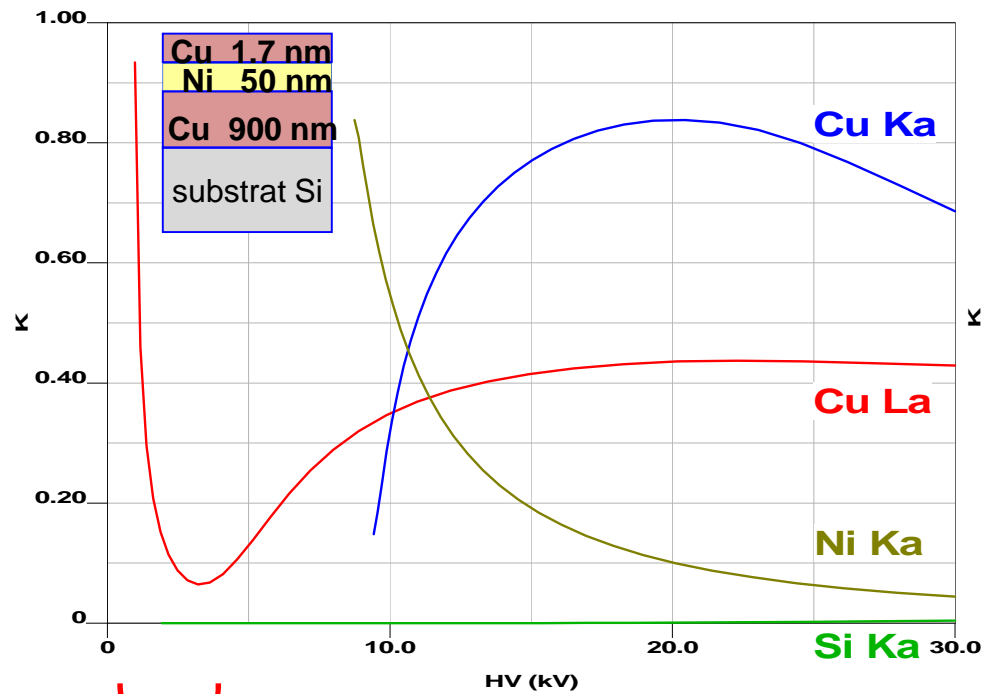
Indice de la présence de la couche de surface :

Courbes des k-ratio pour $V < 3$ kV



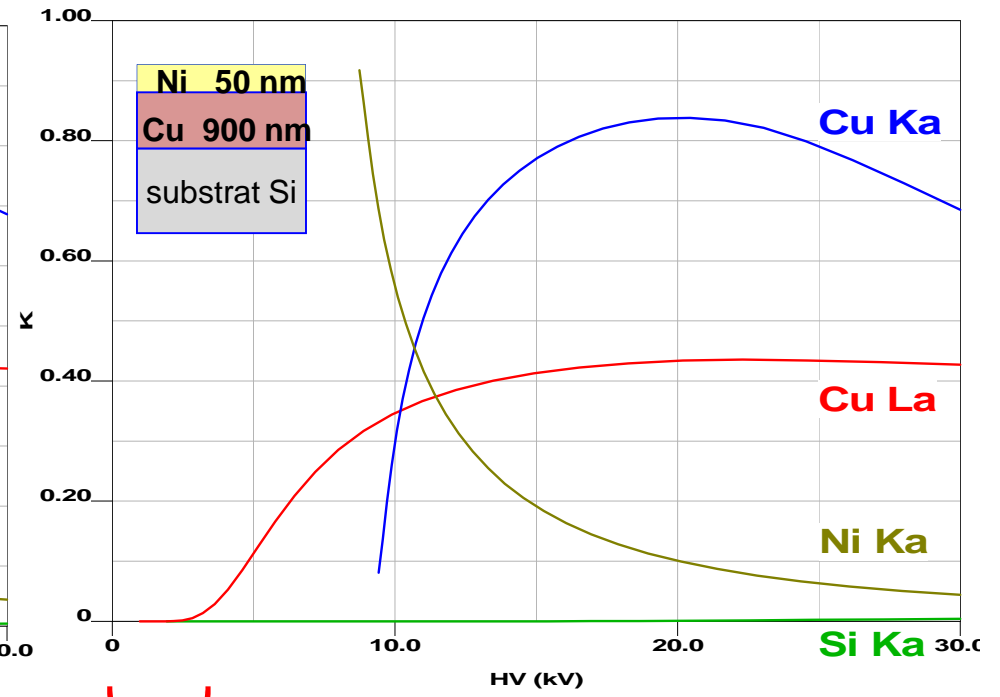
Analyse d'un même élément avec plusieurs raies

Avec couche Cu de surface



V < 3 kV

Sans couche Cu de surface



V < 3 kV

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

Précision sur la détermination :

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