

Analyse d'échantillons stratifiés

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUCTION..... | 2 |
| 2. SENSIBILITE DE LA MICROANALYSE X A LA SURFACE | 3 |
| 3. PRINCIPE DE LA MICROANALYSE X D'ECHANTILLONS STRATIFIES A L'AIDE DE MODELES ANALYTIQUES DE $\phi(\rho Z)$..... | 6 |
| 3.1. Expression générale de l'intensité X émergente | 6 |
| 3.2. Paramétrage de la distribution $\phi(\rho Z)$ | 7 |
| 3.3. Limites de l'approximation utilisée pour $\phi(\rho Z)$ | 8 |
| 4. QUELQUES EXEMPLES DE VARIATIONS DE K-RATIOS AVEC LA TENSION..... | 10 |
| 4.1. Cible de faible numéro atomique: Al / Mg / substrat Si | 10 |
| 4.1.1. Variation des k-ratios avec la tension d'accélération..... | 10 |
| 4.1.2. Intérêt de mesures à différentes tensions..... | 13 |
| 4.2. Cible de numéro atomique moyen: Cr / Ni / substrat Fe..... | 14 |
| 4.2.1. Utilisation des raies $K\alpha$ | 14 |
| 4.2.2. Utilisation des raies $L\alpha$ | 14 |
| 4.3. Modes de représentation..... | 15 |
| 4.4. Effets de fluorescence..... | 16 |
| 4.5. Exemple de situation inextricable (éléments communs)..... | 18 |
| 4.6. Déblocage d'une situation inextricable par un élément tiers | 19 |
| 4.7. Utilisation de 2 raies d'un même élément | 21 |
| 5. METHODES ITERATIVES | 21 |
| 5.1. Situations sans élément commun: itération simple | 21 |
| 5.2. Situations avec éléments communs: itération complexe..... | 22 |
| 6. CONCLUSION | 25 |
| 7. REFERENCES | 25 |

Analyse d'échantillons stratifiés

Jean-Louis POUCHOU

O.N.E.R.A., Département des Matériaux Métalliques et Procédés,
29 avenue de la Division Leclerc, 92320 Châtillon (France)

pouchou@onera.fr

1. Introduction

L'une des extensions les plus fructueuses de la microanalyse X quantitative, à partir du milieu des années 80, a sans doute été l'analyse en profondeur, et principalement l'analyse de couches minces superficielles et d'échantillons stratifiés. Ce désir de caractériser des couches superficielles est bien antérieur aux années 80: par exemple, dès les années 60, Philibert [1] tentait d'appliquer son modèle de distribution du rayonnement à la détermination de l'épaisseur d'une couche mince de cuivre sur substrat nickel. Mais les biais entre les k-ratios calculés avec ce modèle et les valeurs mesurées en fonction de la tension étaient trop importants pour espérer réaliser de véritables caractérisations quantitatives. Une dizaine d'années plus tard, Reuter et al. [2] ont utilisé la simulation de Monte-Carlo pour obtenir une bonne restitution (sauf aux plus basses énergies) des k-ratios mesurés en fonction de la tension dans le cas de couches minces d'éléments légers et lourds déposées sur substrats.

Mais la caractérisation d'échantillons stratifiés par microanalyse X n'a véritablement démarré que lorsque des modèles analytiques suffisamment réalistes de distribution $\phi(\rho z)$ du rayonnement en profondeur ont été proposés par Pouchou & Pichoir d'une part, et Packwood & Brown d'autre part (modèles "PAP" [3], "MSG" [4], puis "XPP" [5]). On doit mentionner que le modèle "MSG" de Packwood & Brown n'a mené à un produit abouti que quelques années plus tard, après qu'il ait été repris, amélioré et adapté par Bastin [6] en s'inspirant du modèle "PAP".

En dépit de l'existence de ces premiers outils, la méthode est restée assez confidentielle jusqu'au début des années 90, tant que les seuls logiciels disponibles imposaient une résolution des problèmes "à la main", par essai et erreur: il s'agissait effectivement de comparer visuellement les k-ratios expérimentaux avec les courbes de k-ratios qui pouvaient être calculées en fonction de la tension pour des hypothèses successives d'épaisseur et de concentration des couches constituant l'échantillon.

La technique n'a commencé à se répandre réellement dans les laboratoires qu'après qu'un algorithme permettant la résolution des problèmes par itération automatique ait été développé par Pouchou & Pichoir, et qu'il ait été intégré dans un logiciel commercial convivial (tout d'abord "MULTIFILM" sur plateformes RT11/RSX11, puis "STRATA" sous Windows, précurseur de l'actuel "STRATAGEM"). Depuis cette époque, les autres auteurs de modèles analytiques de $\phi(\rho z)$, Bastin d'une part et Merlet d'autre part, ont réalisé des développements plus ou moins similaires, reposant sur leurs modèles "PROZA" [7] et "XPHI" [8] (cf. Cours d'Analyse Quantitative).

A côté des approches utilisant ces modèles analytiques de $\phi(\rho z)$, et l'année même où a été lancé le logiciel "STRATA", a été proposé par August [9] un modèle de type numérique "macroscopique", suivi quelques années plus tard par celui de Staub [10, 11]. Ces modèles génèrent des distributions en profondeur du rayonnement en décrivant le transport des électrons (et les ionisations qui en résultent) par une combinaison, dans chaque tranche d'épaisseur $d\rho z$ de l'échantillon, des taux de

transmission et de rétrodiffusion des électrons. Dans ces modèles intervient un facteur angulaire qui reflète l'inclinaison moyenne des trajectoires en fonction de la profondeur. C'est essentiellement ce facteur qui distingue le modèle de Staub ("INTRIX") de celui de August: en effet, pour Staub, ce facteur est fonction non seulement de l'énergie initiale E_0 des électrons, mais aussi de l'énergie finale considérée. Dans la pratique courante de la microanalyse X, ces modèles sont peu utilisés et ne seront donc pas décrits ici; toutefois, il faut mentionner que le modèle "INTRIX" est associé à la "Shallow Probe", qui n'est pas un équipement standard de microanalyse X, mais un instrument d'analyse superficielle plutôt dédié au domaine des semi-conducteurs.

2. Sensibilité de la microanalyse X à la surface

On présente généralement la microanalyse X comme une méthode permettant de caractériser un volume de matière de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$. Mais en réalité, elle est capable de donner des informations qualitatives, voire assez quantitatives, sur des volumes beaucoup plus faibles, en raison de sa sensibilité assez élevée à la surface.

Le spectre de la figure 1, obtenu par spectrométrie WDS, illustre la capacité à détecter une couche de cuivre mince déposée sur un substrat de silicium. On peut voir qu'en opérant à une tension basse (1.5 kV), et en utilisant la raie $\text{Cu } L\alpha$ de faible énergie, on enregistre un pic bien prononcé pour une couche d'épaisseur massique $1.9 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (soit environ 2 nm). On voit aussi que le rapport pic/fond est suffisamment élevé pour que l'on puisse espérer détecter une couche nettement plus mince. Effectivement, la figure 1 montre que pour une épaisseur 10 fois plus faible ($0.19 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, soit environ 0.2 nm), on voit encore un petit pic se dégager du fond continu. On peut donc en conclure que pour un élément comme le cuivre, la limite de détection en surface est de l'ordre de $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, ce qui équivaut à moins d'une couche atomique.

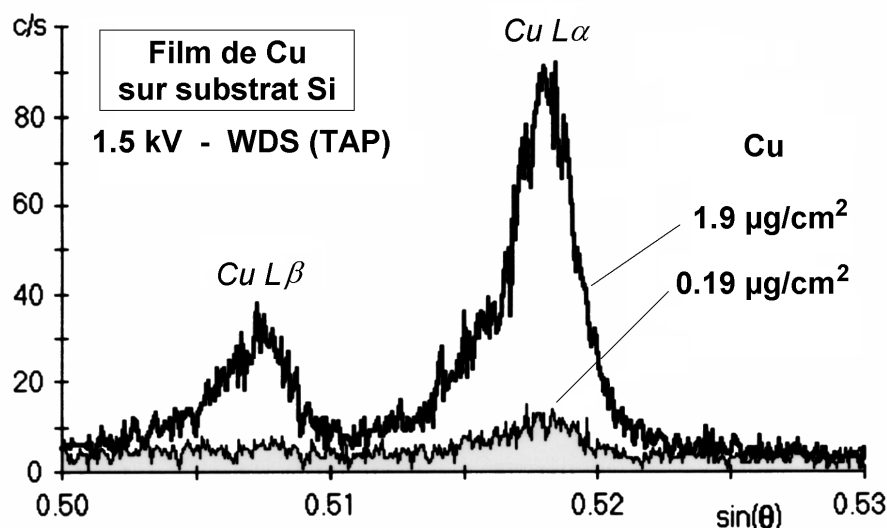


Fig.1 – Spectre WDS de couches minces de cuivre (1.9 et $0.19 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) à la surface d'un substrat de silicium. (tension d'accélération 1.5 kV, raies L du cuivre).

Dans le cas de la spectrométrie EDS (figure 2), le rapport pic/fond est évidemment moins favorable, mais la sensibilité supérieure du détecteur confère au spectre une qualité statistique qui permet de bien mesurer le pic de la couche de $1.9 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, et de distinguer encore le pic de celle de $0.19 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. La sensibilité à la surface est donc moins bonne qu'en WDS, mais pas dramatiquement.

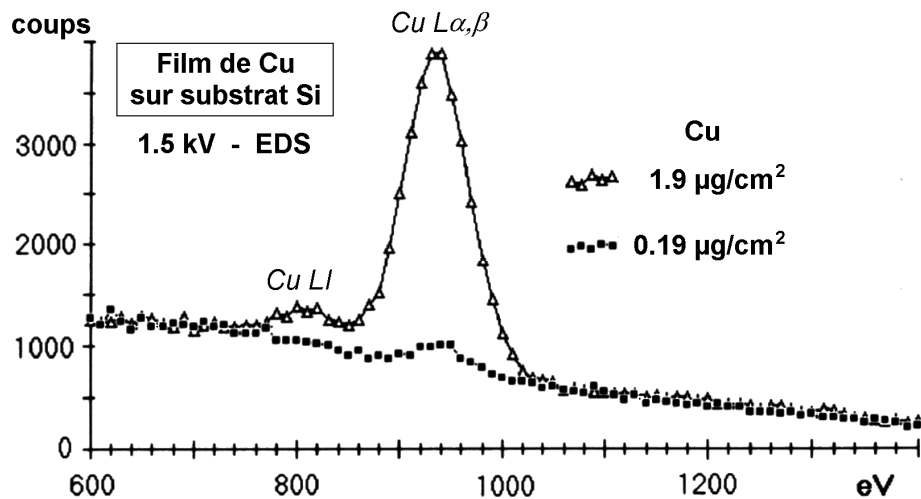


Fig.2 – Spectre EDS de couches minces de cuivre (1.9 et $0.19 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) à la surface d'un substrat de silicium. (tension d'accélération 1.5 kV , raies L du cuivre).

Pour obtenir une bonne sensibilité à la surface, il faudra d'une façon générale utiliser préférentiellement des rayonnements de faible énergie excités sous des tensions d'accélération faibles. En effet, il n'est pas possible d'obtenir des conditions aussi favorables si l'on adopte l'autre option qui consisterait à utiliser les rayonnements de haute énergie à très faible taux d'excitation U . C'est ce qu'illustre le tableau 1, relatif à une cible de cuivre analysée soit par la raie $\text{Cu L}\alpha$ (seuil d'excitation 0.933 keV), soit par la raie $\text{K}\alpha$ (seuil 8.98 keV). On constate sur ce tableau que pour obtenir à la fois une profondeur maximale d'analyse faible, un taux de comptage suffisant, et un rapport pic/fond raisonnablement élevé, il n'y a pas d'autre choix que d'utiliser la raie de faible énergie. Par exemple, pour obtenir une profondeur ultime d'ionisation de 70 nm pour la raie $\text{Cu L}\alpha$, on devra se placer au voisinage de 3.5 kV . A cette tension, le taux d'excitation U est favorable, et l'on obtient un taux de comptage de 4200 coups/s sous un courant de 100 nA , et un rapport pic/fond supérieur à 100 (avec un spectromètre à monochromateur TAP). Au contraire, si l'on utilise la raie $\text{K}\alpha$, il faut pour obtenir la même profondeur ultime d'analyse se placer à moins de 9.5 kV , c'est-à-dire à un taux d'excitation très faible ($U=1.05$) qui donne peu de signal (110 coups/s) et un rapport pic/fond très mauvais (égal à 4).

Tableau 1 – Profondeur d'excitation, taux de comptage et rapport pic/fond pour les raies $\text{Cu L}\alpha$ et $\text{Cu K}\alpha$ dans le cuivre pur en fonction de la tension d'accélération (spectrométrie WDS, monochromateur TAP pour la raie L, monochromateur LiF pour la raie K, courant de faisceau 100 nA).

| Raie (seuil d'excitation) | Tension (kV) | Profondeur d'excitation (nm) | Taux d'excitation | Taux de comptage net (coups/s) | Rapport pic/fond |
|--------------------------------|-----------------|------------------------------------|----------------------|--------------------------------------|---------------------|
| Cu Lα | 1.26 | 10 | 1.34 | 160 | 60 |
| (0.933 keV) | 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 | 9.46 | 70 | 1.05 | 110 | 4 |
| (8.98 keV) | 9.70 | 100 | 1.08 | 350 | 11 |
| | 10.14 | 1500 | 1.13 | 1000 | 24 |
| | 10.60 | 2000 | 1.18 | 2000 | 40 |
| | 11.76 | 3000 | 1.31 | 5500 | 75 |

Il est bon aussi de remarquer, à partir des valeurs du tableau 1, qu'en travaillant à faible taux d'excitation sur une raie dure, il est difficile d'explorer très progressivement l'échantillon en profondeur, car la profondeur d'analyse varie très vite avec la tension, ce qui n'est pas favorable à un bon contrôle de l'expérience.

Il existe toutefois quelques inconvénients à l'utilisation des rayonnements L des matériaux de numéro atomique moyen, ce sont les anomalies qui se manifestent dans le cas des éléments de transition, du scandium ($Z=21$) au nickel ($Z=28$) (cf. Cours de Microanalyse Quantitative). Heureusement, dans le contexte des échantillons stratifiés, on rencontre assez souvent des structures assez simples en terme de composition des constituants, ce qui permet de contourner certains obstacles. Si par exemple la structure à analyser comporte une couche de nickel pur, il n'y a pas de difficulté à la caractériser en épaisseur, en utilisant un témoin pur et en injectant dans le modèle de calcul le coefficient d'autoabsorption adapté à cet état chimique. Si l'on est face à une couche d'alliage, dans laquelle l'autoabsorption de l'élément de transition dépend de la composition sous l'effet des liaisons chimiques, il n'y aura guère d'autre solution que de disposer d'un témoin de même composition (qui peut être une couche épaisse déposée par le même procédé sur un substrat). Mais dans ce cas, il aura fallu déterminer préalablement, par la méthode indiquée dans le Cours de Microanalyse Quantitative, le coefficient d'autoabsorption effectif à injecter dans les calculs.

Les problèmes d'échantillons stratifiés ne concernent toutefois pas exclusivement des couches superficielles très minces. Il est des situations où l'on s'intéresse au contraire à des couches épaisses, ou à des couches profondément enterrées, voire même uniquement à la composition du substrat. Il va de soi que dans ces situations, on aura obligation de travailler à une tension d'accélération assez élevée pour obtenir une profondeur d'excitation suffisante (figure 3), et d'utiliser une raie suffisamment énergétique pour que les photons X provenant des régions excitées les plus profondes ne soient pas trop absorbés et puissent être détectés.

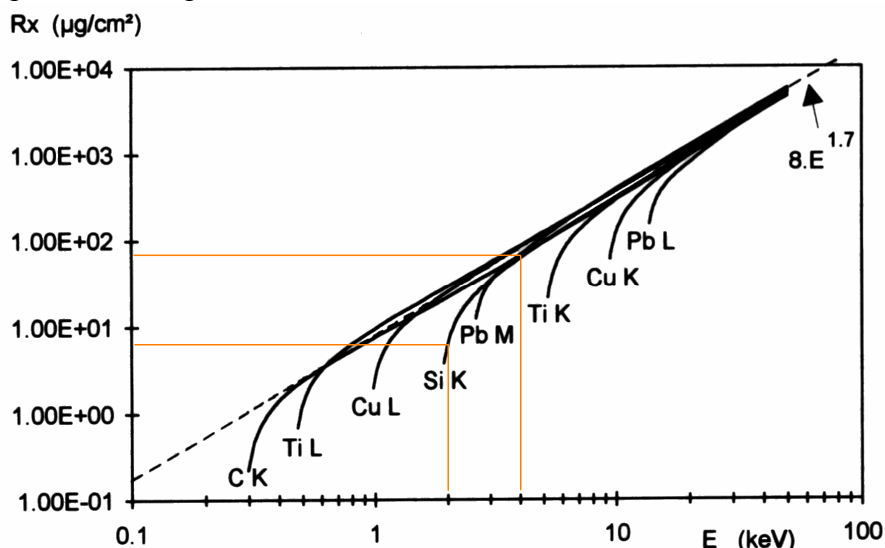


Fig.3 – Profondeur ultime d'ionisation des niveaux K, L_{III} ou M_V dans diverses cibles pures, en fonction de l'énergie du faisceau d'électrons incidents.

Dans d'autres problèmes plus complexes, on pourra avoir à exploiter à la fois les résultats obtenus à faible tension sur une raie molle d'un élément donné, et les résultats obtenus à haute tension sur la raie dure de ce même élément. Ce sera typiquement le cas lorsqu'un même élément est présent à la fois au voisinage de la surface et dans des régions plus profondes (couche enterrée ou substrat).

L'ensemble des remarques qui viennent d'être faites sur la sensibilité plus ou moins prononcée de la microanalyse X à la surface indique que l'on aura avantage dans la plupart des cas à effectuer des

mesures à diverses tensions, afin d'explorer des profondeurs variables de l'échantillon, et de pouvoir ainsi bénéficier d'une sensibilité optimale pour toutes ses strates (dans ce texte, le terme strate désignera aussi bien une couche que le substrat). Ce n'est vraiment que pour traiter en routine des cas très simples (comme par exemple évaluer l'épaisseur d'une couche superficielle n'ayant aucun élément commun avec le substrat) que l'on pourra se contenter d'une mesure à une tension unique, à condition qu'elle soit bien choisie. Mais à partir du moment où un élément chimique donné est présent dans plusieurs strates de l'échantillon, des mesures à plusieurs tensions bien adaptées seront indispensables.

Toutefois, même si l'on multiplie les tensions d'analyse, il faut être conscient qu'une couche sera d'autant plus difficile à caractériser qu'elle sera mince et profondément enterrée, surtout si ses rayonnements caractéristiques utilisables sont fortement absorbés dans le matériau qui la recouvre.

3. Principe de la microanalyse X d'échantillons stratifiés à l'aide de modèles analytiques de $\phi(\rho z)$

3.1. Expression générale de l'intensité X émergente

En dehors des approches de simulation par méthode de Monte-Carlo, la caractérisation par microanalyse X des échantillons stratifiés s'effectue à partir des fonctions $\phi(\rho z)$ de distribution en profondeur des rayonnements engendrés. Soit ces distributions sont calculées avec les modèles numériques "macroscopiques" que nous avons évoqués plus haut, soit elles sont obtenues par adaptation des modèles analytiques définis initialement pour les échantillons homogènes (cf. Cours de Microanalyse Quantitative). Cette approche analytique constitue la pratique courante, et c'est elle que nous allons décrire ici.

De fait, l'approximation utilisée pour construire la distribution $\phi(\rho z)$ du rayonnement dans une cible stratifiée consiste à admettre que pour un rayonnement donné, cette distribution ne présente pas de discontinuité brutale au franchissement des interfaces, et qu'elle peut encore être décrite, comme dans un échantillon homogène, avec quatre paramètres (le paramètre d'aire et trois paramètres de forme). L'approche consiste donc à mettre au point quatre lois différentes de pondération sur les strates de l'échantillon, permettant de définir quatre échantillons homogènes virtuels, chacun d'eux étant adapté au calcul de l'un des paramètres de la distribution.

Supposons donc que l'on ait fait le nécessaire pour disposer d'une distribution $\phi(\rho z)$ convenable, et considérons une couche enterrée entre les profondeurs ρz_i et ρz_{i+1} contenant l'élément A en concentration massique C_A (figure 4). L'absorption du rayonnement A dans cette couche i sera contrôlée par $\chi_A^i = (\mu/\rho)_A^i \cdot \text{cosec}(\theta)$, et celle dans le matériau recouvrant la couche par χ_A^{i-1} .

Par définition de $\phi(\rho z)$, on peut écrire que l'intensité émergente caractéristique de l'élément considéré et provenant de la couche i est égale à [12]:

$$I_{\text{lay}}^i \propto C_A \cdot T_A^i \cdot \int_{\rho z_i}^{\rho z_{i+1}} \Phi_A(\rho z) \cdot \exp(-\chi_A^i \cdot \rho z) \cdot d\rho z \quad (1)$$

où $T_A^i = \prod_{j=i}^{j=i-1} \exp[\Delta \rho z_j \cdot (\chi_A^i - \chi_A^j)]$ est le facteur qui prend en compte l'absorption du rayonnement

dans les couches j d'épaisseurs $\Delta \rho z_j$ recouvrant la couche i (ce facteur est évidemment égal à 1 si la couche i est située en surface).

Cette expression particulièrement simple sous-entend que la distribution $\phi(\rho z)$ utilisée est conforme à la définition de Castaing (cf. Cours de Microanalyse Quantitative), c'est-à-dire que son aire représente bien (à quelques facteurs physiques près qui s'éliminent lorsque l'on fait référence à un témoin) l'intensité X caractéristique engendrée.

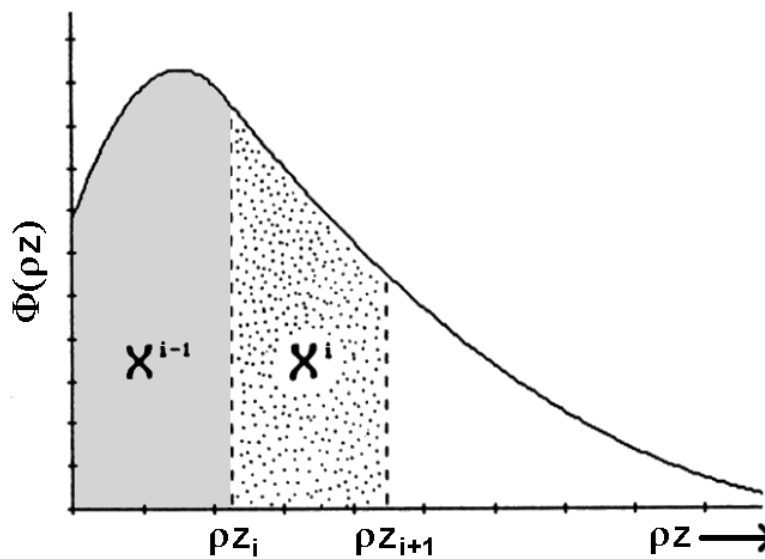


Fig.4 – Schéma d'une distribution en profondeur du rayonnement dans un échantillon stratifié.

Si pour chacun des éléments présents dans la couche i considérée, on fait le rapport entre ces intensités émergentes et celles de témoins (supposés purs pour la simplicité de l'exposé), on obtient un ensemble de k -ratios, comme dans le cas de l'analyse quantitative d'échantillons homogènes. La différence majeure est qu'ils ne constituent pas des concentrations de première approximation. En effet, leurs valeurs dépendent non seulement de la composition de la couche, mais aussi de son épaisseur. Intuitivement, on sent bien que la somme de ces k -ratios va permettre d'atteindre l'épaisseur massique de la couche, et qu'ensuite ces k -ratios pourront conduire à la composition. L'analyse d'échantillons stratifiés n'est donc pas seulement une analyse chimique, mais aussi une méthode de caractérisation dimensionnelle, puisqu'elle permet de déterminer des épaisseurs.

3.2. Paramétrage de la distribution $\phi(\rho z)$

Considérons d'abord, pour la simplicité de l'exposé, une couche unique sur un substrat. Si cette couche a une épaisseur massique très faible par rapport à la profondeur d'excitation par les électrons, elle aura très peu d'influence sur le ralentissement et la diffusion des électrons incidents. C'est en effet le substrat qui sera responsable de l'essentiel du ralentissement et de la diffusion. Par conséquent, les distributions en profondeur pour tous les rayonnements (aussi bien ceux émis par la couche que ceux émis par le substrat) seront quasiment identiques à celles que l'on calculerait pour le substrat seul.

A l'inverse, si l'épaisseur de la couche s'approche de la profondeur maximale d'excitation, la distribution en profondeur sera très semblable à celle que l'on calculerait dans le matériau constituant la couche.

L'approximation utilisée pour paramétrer la fonction $\phi(\rho z)$ dans un échantillon stratifié va donc consister à utiliser les mêmes expressions que dans le cas d'un échantillon homogène, mais en appliquant des lois de pondération différentes pour calculer chacun des quatre paramètres de la distribution, afin de tenir compte de l'influence plus ou moins marquée des différentes couches sur chacun d'entre eux.

Il est assez intuitif aussi que les profondeurs concernées pour chacun de ces paramètres de distribution seront différentes. Par exemple, si l'on s'intéresse au paramètre profondeur d'ionisation maximale R_x , il est clair que la loi de pondération devra prendre en compte l'influence de toutes les strates jusqu'à cette profondeur. Au contraire, si l'on s'intéresse par exemple au paramètre ionisation superficielle $\phi(0)$, dont la valeur dépend de la rétrodiffusion des électrons, il va de soi que la profondeur concernée par la pondération sera plus faible, puisque la profondeur d'échappement des

électrons rétrodiffusés capables de produire des ionisations en surface est assurément inférieure à la moitié de la profondeur maximale d'ionisation R_x .

La loi de pondération qui a été proposée par l'auteur et reprise par d'autres est un polynôme du 4^{ème} degré de la forme [3, 12, 13]:

$$w = n.(pz-R_1)^2.(pz-R_2)^2 \quad (2)$$

où R_1 et R_2 sont les doubles racines de la fonction, et dépendent du paramètre de distribution auquel elles s'appliquent; n est le facteur de normalisation de la fonction dans l'intervalle $[0, R_2]$ dans lequel elle s'applique, sachant que R_1 est toujours négatif.

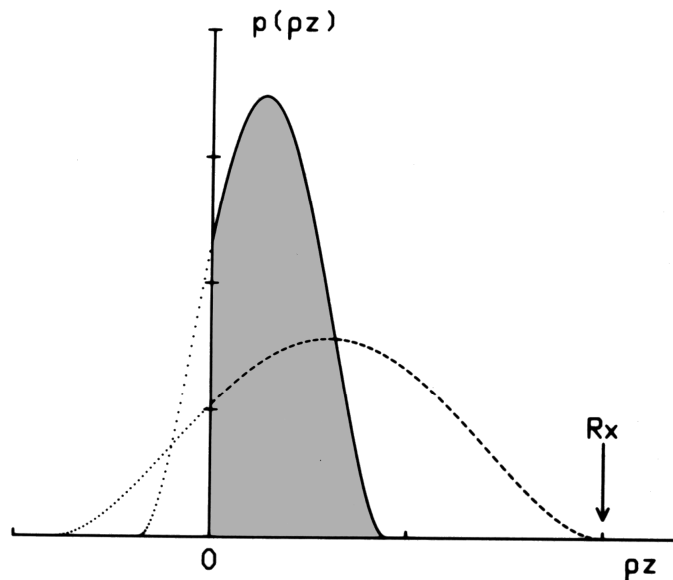


Fig.5 – Lois de pondération utilisables dans un échantillon stratifié pour l'évaluation de la profondeur ultime d'ionisation (courbe pointillée) et l'ionisation superficielle (courbe pleine).

3.3. Limites de l'approximation utilisée pour $\phi(pz)$

L'approximation que nous venons de voir pour paramétrer $\phi(pz)$ est plus ou moins valable selon les épaisseurs concernées et le degré d'hétérogénéité de la cible en terme de numéro atomique Z . C'est évidemment lorsque l'on s'intéresse à une couche de faible numéro atomique sur un substrat de numéro atomique élevé (ou l'inverse) que l'on est en droit de se poser le plus de questions sur la validité de l'approximation. Et c'est lorsque l'interface se situe à une profondeur intermédiaire entre la surface et la profondeur ultime d'ionisation que les biais sont les plus probables.

Une façon d'évaluer la validité de l'approximation sur $\phi(pz)$ est de comparer les distributions analytiques obtenues avec celles résultant d'une simulation de Monte-Carlo, dans un cas plutôt extrême. C'est ce que montre la figure 6, dans le cas d'une couche d'or de 100 nm sur un substrat de silicium, à 15 kV. L'or est analysé à l'aide de sa raie $Au M\alpha$ de faible énergie (du même ordre de grandeur que celle de $Si K\alpha$). On constate sur cette figure que pour le rayonnement $Au M\alpha$ de la couche, le modèle XPP (courbe en trait continu épais) est en excellent accord avec les résultats de simulation. L'accord est un peu moins bon pour le rayonnement $Si K\alpha$ du substrat, pour lequel le modèle XPP prévoit bien la valeur de $\phi(pz)$ à l'interface ainsi que la profondeur ultime d'ionisation, mais prévoit une courbe de distribution (trait continu épais) qui passe sensiblement sous les points de simulation.

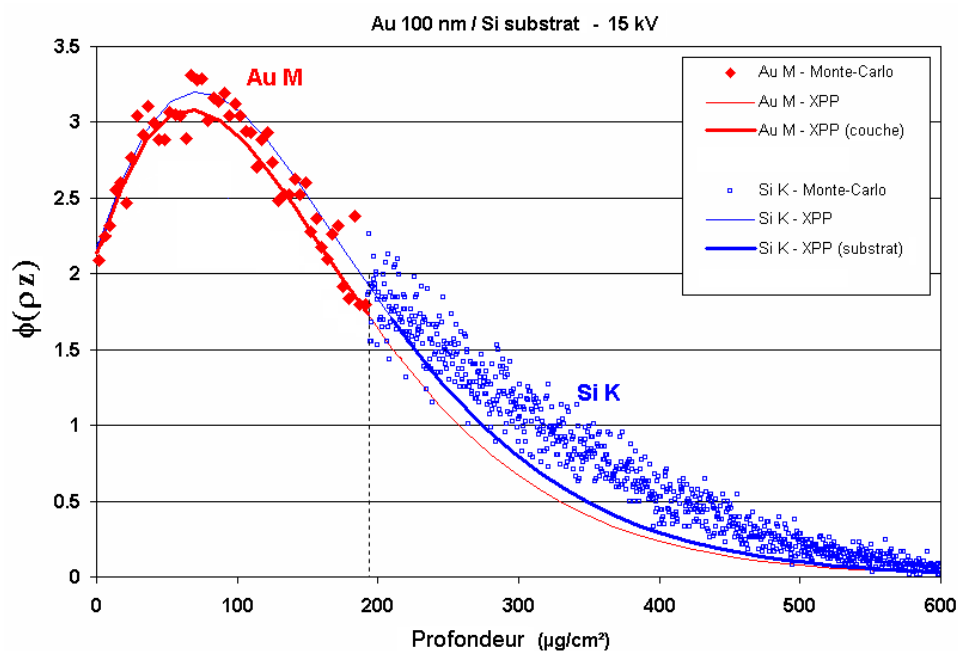


Fig.6 – Comparaison des distributions en profondeur obtenues par simulation de Monte-Carlo (logiciel HURRICANE) avec celles que prévoit le modèle analytique XPP (logiciel STRATAGEM), dans le cas d'une couche d'or de 100 nm sur substrat silicium, à 15 kV.

Si l'on considère maintenant une couche de 50 nm, c'est-à-dire d'épaisseur plus faible et avec une interface plus proche du maximum de la distribution, on obtient les résultats de la figure 7. On constate que l'accord entre le modèle de $\phi(pz)$ et les résultats de simulation est cette fois très satisfaisant pour le rayonnement du substrat et acceptable pour ce qui concerne la couche superficielle.

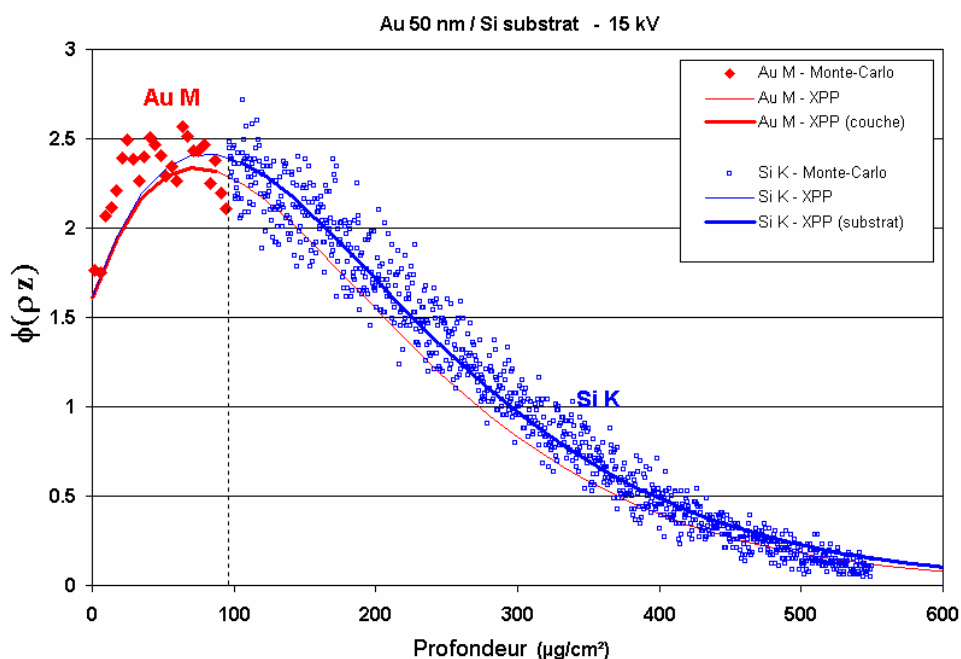


Fig.7 – Comparaison des distributions en profondeur obtenues par simulation de Monte-Carlo (logiciel HURRICANE) avec celles que prévoit le modèle analytique XPP (logiciel STRATAGEM), dans le cas d'une couche d'or de 50 nm sur substrat silicium, à 15 kV.

Ces exemples montrent que même si des modèles analytiques de $\phi(\rho z)$ tels que XPP peuvent présenter un risque de biais lorsque les numéros atomiques des diverses strates sont fortement différents, ce biais éventuel reste assez limité. A ce sujet, il est important de souligner que dans le cas d'une caractérisation complète de couche (c'est-à-dire détermination simultanée d'épaisseur et de composition chimique), l'essentiel de l'erreur éventuelle se manifestera sur la détermination d'épaisseur massique plutôt que sur la détermination de composition: en effet, dans la plupart des situations où des biais sont à redouter, ceux-ci sont en général du même ordre de grandeur pour tous les rayonnements analysés en provenance d'une même couche. La normalisation des concentrations au sein de chaque strate, indispensable dans le cas d'échantillons stratifiés, permet en fin de compte de générer une composition proche de la réalité, en rejetant l'essentiel du biais éventuel sur l'épaisseur.

Les diverses expériences réalisées dans ce domaine depuis près de 20 ans concourent à l'idée qu'en général, la précision sur la détermination d'une épaisseur de couche superficielle (en réalité d'une masse ségrégée par unité de surface) est de l'ordre de 5 % dans les cas usuels ne posant pas de problème particulier. Ce niveau de performance est du même ordre que celui que l'on attend de techniques spécifiques, mais beaucoup plus lourdes, comme le RBS (Rutherford Back Scattering). Quant à la composition, pour peu que l'on dispose de pics caractéristiques aisément mesurables, elle peut souvent être déterminée avec une précision qui n'est pas très éloignée de celle que l'on vise en microanalyse X traditionnelle.

4. Quelques exemples de variations de k-ratios avec la tension

Dans ce chapitre vont être présentées un certain nombre de courbes de variation de k-ratios en fonction de la tension, afin que le lecteur puisse se familiariser avec ces comportements qu'il est nécessaire de bien comprendre intuitivement pour bien aborder les problèmes réels.

4.1. Cible de faible numéro atomique: Al / Mg / substrat Si

4.1.1. Variation des k-ratios avec la tension d'accélération

Ce premier exemple concerne une cible légère, supposée constituée d'un empilement de deux couches de même épaisseur mais de natures différentes (Al et Mg), recouvrant un substrat également différent chimiquement (Si). Les écarts de numéros atomiques entre ces trois éléments sont faibles, et l'on n'a donc pas de questions à se poser sur la validité des approximations permettant de définir les fonctions $\phi(\rho z)$. Les figures 8 à 11 donnent les courbes de k-ratios calculés pour les raies Al $K\alpha$, Mg $K\alpha$ et Si $K\alpha$, depuis leurs seuils d'excitations respectifs jusqu'à 40 kV au maximum.

Lorsque les couches sont très minces (10 nm chacune), la figure 8 montre que pour obtenir des k-ratios mesurables, il convient d'opérer à des tensions basses (assurément inférieures à 5 kV). En fait, les variations les plus intéressantes concernant la couche enfouie de magnésium se situent entre 1.5 et 2 kV, c'est-à-dire à des tensions très basses. C'est ce comportement auquel il est intéressant de pouvoir accéder expérimentalement, car c'est lui qui indique, au cas où on ne le saurait pas, que le magnésium est situé sous l'aluminium, et non pas dans la même couche. Mais attention à la propreté superficielle des témoins utilisés, lorsque l'on réalise des mesures à très basse tension !

Si l'on s'intéresse au k-ratio du substrat silicium, on voit qu'autour de 5 kV il représente environ 90 % de l'intensité d'un témoin pur. Sa mesure est facile à faire avec précision dans ces conditions, et elle renseigne sur l'épaisseur totale de la bicouche, quelle que soit sa conformation.

Si l'on augmente maintenant d'un facteur 10 l'épaisseur des deux couches (100 nm chacune), on voit sur la figure 9 que les courbes de k-ratio ont des comportements similaires, mais qu'elles se décalent vers les hautes énergies et présentent des variations plus molles. Le maximum de k-ratio pour la couche enfouie de magnésium se situe maintenant vers 5 kV, un domaine beaucoup plus facile à explorer expérimentalement. Ces courbes montrent que des mesures faites dans le domaine

5 à 15 kV permettraient de caractériser aisément un tel sandwich. A noter que pour ces épaisseurs de couches, le k-ratio du substrat se sature vers 80 % en raison de l'absorption de son rayonnement qui commence à devenir notable dans les couches superficielles.

Augmentons encore l'épaisseur des couches (500 nm chacune). Les courbes de k-ratios continuent de s'adoucir et de se décaler vers les hautes tensions. Le maximum pour Mg K α est maintenant vers 13 kV, et le k-ratio du substrat dépasse à peine 30 % aux plus hautes tensions (figure 10).

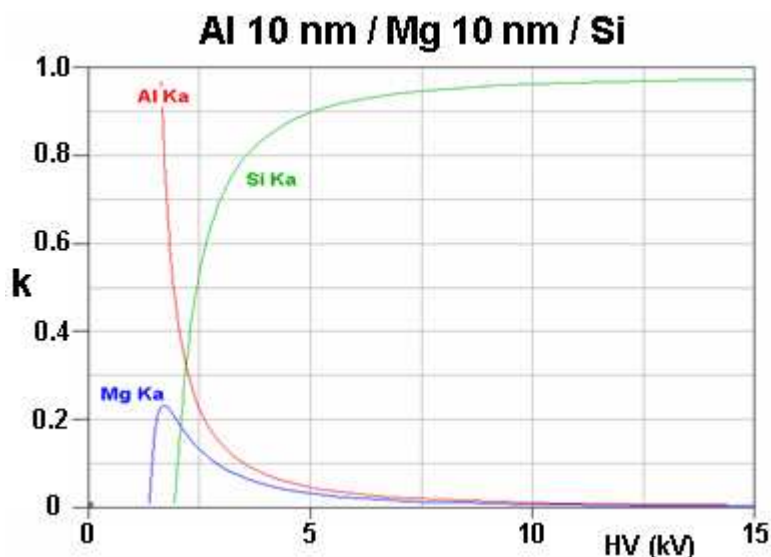


Fig.8 – Evolution calculée des k-ratios Al K α , Mg K α et Si K α pour un échantillon stratifié Al 10 nm / Mg 10 nm / substrat Si (logiciel STRATAGEM).

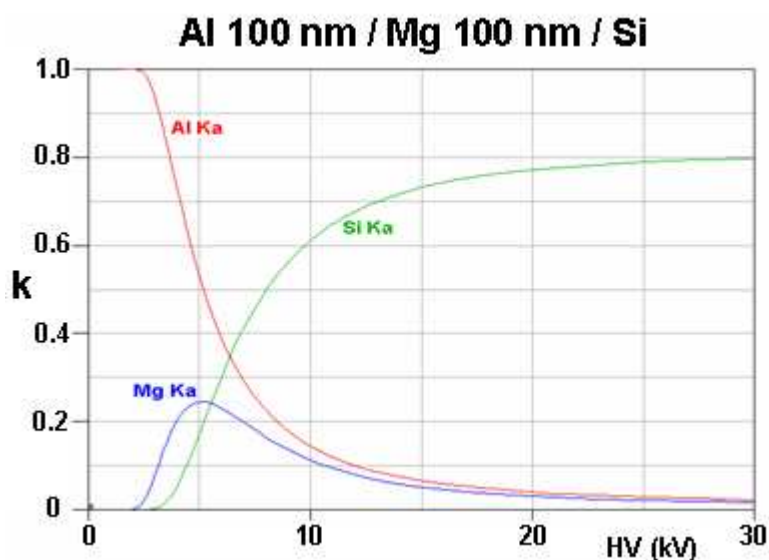


Fig.9 – Evolution calculée des k-ratios Al K α , Mg K α et Si K α pour un échantillon stratifié Al 100 nm / Mg 100 nm / substrat Si (logiciel STRATAGEM).

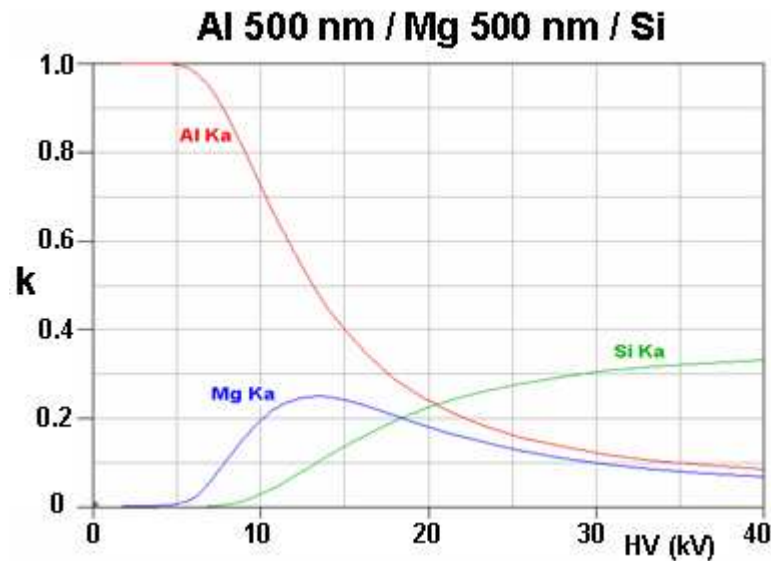


Fig.10 – Evolution calculée des k -ratios $Al\ K\alpha$, $Mg\ K\alpha$ et $Si\ K\alpha$ pour un échantillon stratifié Al 500 nm / Mg 500 nm / substrat Si (logiciel STRATAGEM).

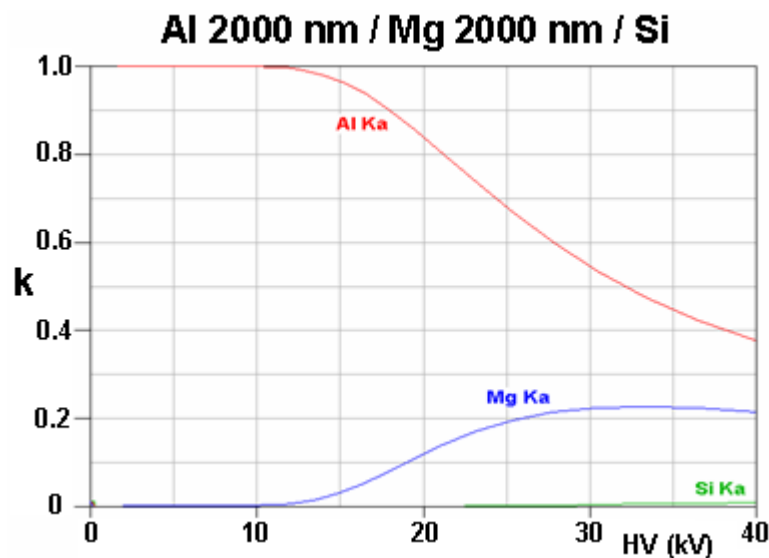


Fig.11 – Evolution calculée des k -ratios $Al\ K\alpha$, $Mg\ K\alpha$ et $Si\ K\alpha$ pour un échantillon stratifié Al 2000 nm / Mg 2000 nm / substrat Si (logiciel STRATAGEM).

Enfin pour des couches de 2000 nm chacune, on atteint les limites des possibilités de la méthode pour ce type de matériaux légers: on ne distingue plus guère que la phase ascendante de la courbe relative à $Mg\ K\alpha$, et le signal silicium provenant du substrat est presque entièrement absorbé, et n'est plus utilisable pour caractériser le sandwich (figure 11). A noter toutefois que cette mesure du substrat n'est pas absolument indispensable si l'on a mesuré les k -ratios des deux autres éléments, mais il faudra dans ce cas avoir mesuré le magnésium à la tension la plus élevée possible, au-delà du maximum, pour accéder à l'épaisseur de cette couche enfouie

Note: pour bien comprendre les évolutions qui viennent d'être décrites, il faut avoir présent à l'esprit que les coefficients d'absorption sont différents pour les trois éléments considérés: le rayonnement de l'élément ayant le numéro atomique le plus élevé ($Si\ K\alpha$) est le plus absorbé, puisqu'il est capable d'exciter les niveaux K de l'aluminium et du magnésium. Au contraire, $Mg\ K\alpha$

est peu absorbé par la couche superficielle, puisqu'il ne peut exciter les niveaux K de l'aluminium. Quant au rayonnement Al K α , il est également peu absorbé dans lui-même.

4.1.2. Intérêt de mesures à différentes tensions

Nous allons maintenant nous poser la question de savoir si se limiter à une mesure facile des k-ratios, à une seule tension, permet de caractériser rapidement et correctement un tel échantillon, à l'issue d'une procédure itérative. En particulier, est-il possible de trancher de cette façon entre un échantillon qui serait constitué de deux couches distinctes Al et Mg, ou d'une seule couche d'un composé Al_xMg_{1-x} ?

Prenons le cas des couches de 500 nm et supposons que l'on fasse une mesure des trois k-ratios à la seule tension de 20 kV, c'est-à-dire au-delà du maximum de la courbe du magnésium. A cette tension, on mesurerait, si l'on en croit la figure 10, les k-ratios suivants: 0.2403 pour Al K α , 0.1816 pour Mg K α , et 0.2250 pour Si K α . Si l'on injecte ces k-ratios dans un logiciel tel que STRATAGEM en faisant l'hypothèse d'une couche unique d'un composé Al_xMg_{1-x}, on obtient sans problème un résultat pour la couche unique qui fournirait le meilleur accord avec ces k-ratios expérimentaux. Cette couche aurait une épaisseur de 239 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (ce qui représente par exemple 1000 nm avec une densité de 2.39) et une composition voisine de Al 64 – Mg 36 % en poids. Les courbes de k-ratios qui correspondraient à une telle hypothèse de structure sont tracées sur la figure 12, sur laquelle sont aussi reportés les points correspondant aux k-ratios injectés dans le calcul. On peut voir que les courbes obtenues avec cette hypothèse ne passent pas loin des points expérimentaux virtuels injectés dans le calcul, et on pourrait donc se satisfaire de ce résultat. Le danger est bien là, et c'est pourquoi il est bon, voire indispensable, de faire des mesures à plusieurs tensions pour lever les ambiguïtés possibles. On voit sur la figure 12 que le comportement des k-ratios au-dessous de 10 kV est très différent de celui de la figure 10. Par conséquent, une deuxième mesure dans cette gamme de tension suffirait pour lever toute ambiguïté, même dans le contexte un peu aveugle que représente l'itération automatique.

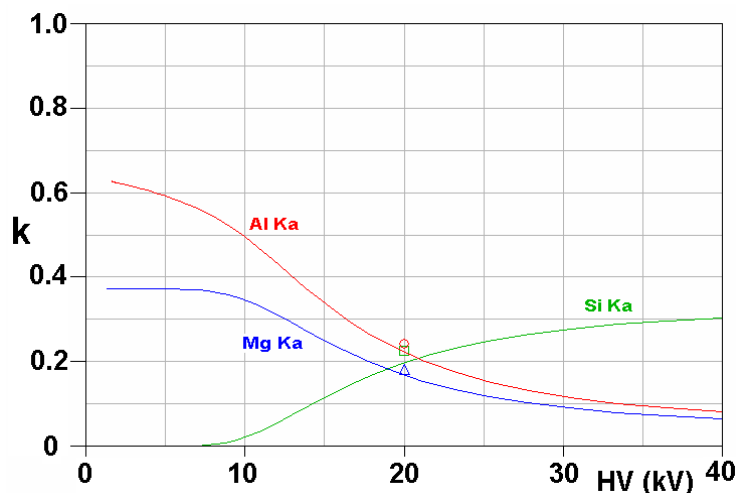


Fig.12 – Evolution calculée des k-ratios Al K α , Mg K α et Si K α pour un échantillon stratifié de composition supposée Al 64 – Mg 36 % en poids / substrat Si (logiciel STRATAGEM).

A l'issue de ce paragraphe, il convient de garder présent à l'esprit que dans le domaine de l'analyse des échantillons stratifiés (contrairement au cas des échantillons homogènes), il peut exister différentes descriptions d'un échantillon susceptibles de donner les mêmes (ou quasiment les mêmes) k-ratios pour tous les éléments analysés à une tension donnée. C'est en combinant des conditions opératoires différentes que l'on peut espérer lever les ambiguïtés.

4.2. Cible de numéro atomique moyen: Cr / Ni / substrat Fe

Dans ce paragraphe on va considérer, comme dans les exemples précédents, une bicouche Cr / Ni sur substrat Fe, de façon à pouvoir illustrer les possibilités différentes qu'offrent les raies $K\alpha$ de haute énergie de ces éléments, ou leurs raies $L\alpha$ de faible énergie.

4.2.1. Utilisation des raies $K\alpha$

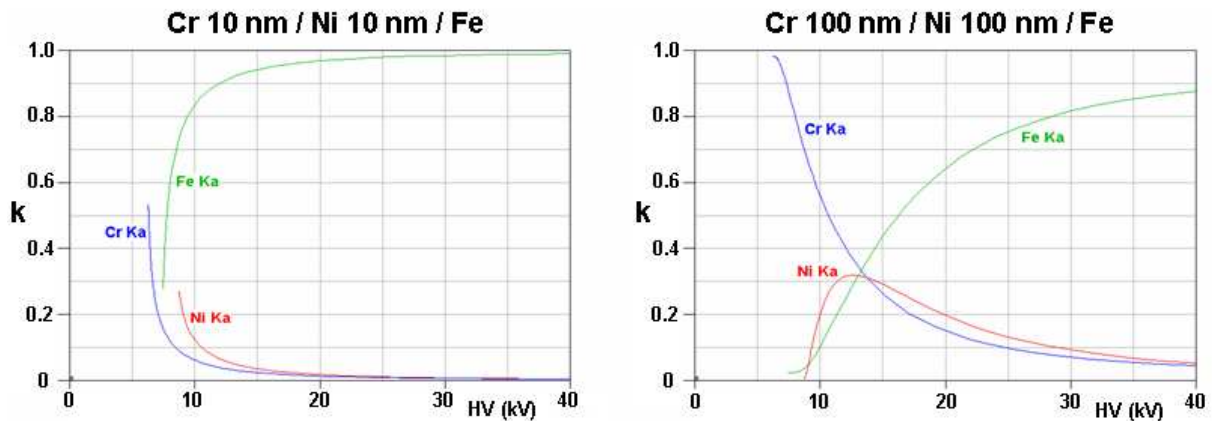


Fig.13 – Evolution calculée des k-ratios Cr $K\alpha$, Ni $K\alpha$ et Fe $K\alpha$ pour des échantillons stratifiés Cr / Ni / substrat Fe, pour des épaisseurs 10 nm (à gauche) et 100 nm (à droite) (logiciel STRATAGEM).

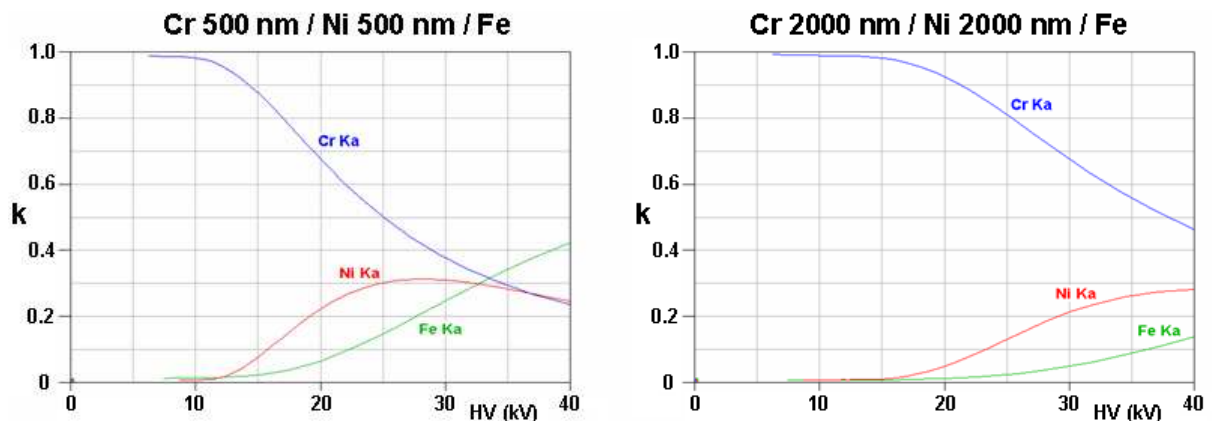


Fig.14 – Evolution calculée des k-ratios Cr $K\alpha$, Ni $K\alpha$ et Fe $K\alpha$ pour des échantillons stratifiés Cr / Ni / substrat Fe, pour des épaisseurs 500 nm (à gauche) et 2000 nm (à droite) (logiciel STRATAGEM).

Globalement, ces courbes obtenues avec les raies K des éléments Cr, Ni et Fe sont assez similaires à celles obtenues avec les éléments Al, Mg, Si. Il y a toutefois des différences qui méritent d'être soulignées:

- Pour les couches les plus épaisses (figure 14 droite), il est encore possible de mesurer le rayonnement du substrat qui est beaucoup moins fortement absorbé que dans l'exemple de Al/Mg/substrat Si). Ceci est un point positif pour l'utilisation de ces rayonnements énergétiques.
- Pour les couches les plus minces (figure 13 gauche), l'évolution des k-ratios du chrome et du nickel au voisinage des seuils d'excitation est extrêmement brutale, difficile à mesurer, et donc peu adaptée pour déterminer la façon dont les éléments Cr et Ni sont organisés au voisinage de la surface. C'est un point négatif pour les rayonnements durs.

4.2.2. Utilisation des raies $L\alpha$

La figure 15 présente maintenant les évolutions des k-ratios que l'on peut attendre pour les couches les plus minces (10 nm et 100 nm) si l'on utilise les raies $L\alpha$ de faible énergie des éléments

considérés. Si l'on compare ces courbes à celles de la figure 13, on constate que les variations de k-ratios seront bien plus douces et plus détaillées, en particulier aux plus basses tensions. Dans le cas de couches minces et très minces, on aura donc tout intérêt à utiliser ces raies de faible énergie. *Attention toutefois aux problèmes particuliers des éléments de transition (cf. Cours de Microanalyse Quantitative).*

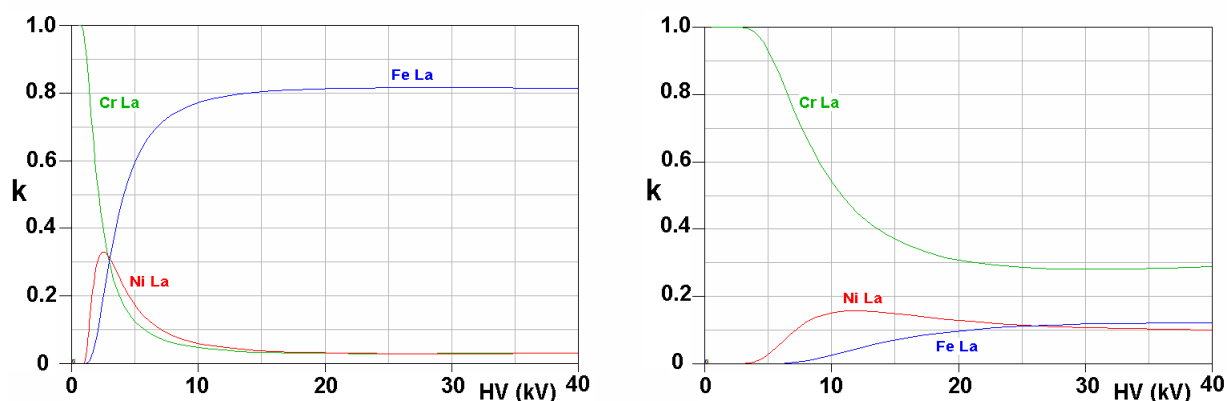


Fig.15 – Evolution calculée des k-ratios Cr L α , Ni L α et Fe L α pour des échantillons stratifiés Cr / Ni / substrat Fe, pour des épaisseurs 10 nm (à gauche) et 100 nm (à droite) (logiciel STRATAGEM).

4.3. Modes de représentation

Dans certains cas, le profane peut être un peu décontenancé par l'allure des courbes de k-ratio en fonction de la tension, et peut avoir des difficultés à les interpréter intuitivement. Ce peut être le cas lorsque les rayonnements dont on représente les variations de k-ratio ont des seuils d'excitation très différents.

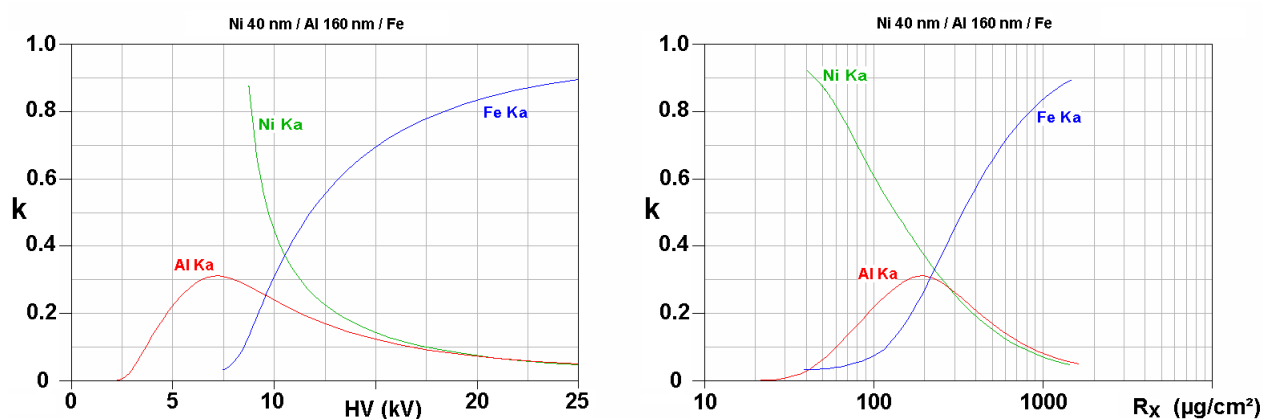


Fig.16 – Représentation des k-ratios Ni K α , Al K α et Fe K α pour un échantillon stratifié Ni 40 nm / Al 160 nm / substrat Fe, en fonction de la tension d'accélération (à gauche) ou de la profondeur ultime d'ionisation (à droite) (logiciel STRATAGEM).

Prenons l'exemple d'une couche d'aluminium de 160 nm prise en sandwich entre un substrat de fer et une couche superficielle de 40 nm de nickel. Dans ce système, si l'on utilise les raies K des trois éléments, on est dans une situation où deux d'entre eux (Fe et Ni) ont des seuils d'excitation assez élevés (respectivement 7.11 et 8.33 keV), alors que l'aluminium a un seuil d'excitation nettement plus bas (1.56 keV). Si l'on trace les variations des k-ratios en fonction de la tension, on obtient les courbes de gauche sur la figure 16, dont l'interprétation n'est pas forcément évidente, en raison du fait que le signal d'aluminium apparaît à une tension inférieure à celui du nickel qui le recouvre. Si l'on passe, comme sur la partie droite de la figure 16, à une représentation en fonction de la

profondeur ultime d'ionisation (différente pour chacun des rayonnements à une tension donnée), l'interprétation devient plus facile: le positionnement du maximum du k-ratio Al apparaît à une profondeur intermédiaire entre la zone de décroissance du k-ratio Ni de la couche superficielle, et la zone de croissance du k-ratio Fe du substrat. Au premier coup d'œil, il est donc beaucoup plus évident que la couche d'Al est prise en sandwich entre le substrat Fe et la couche de Ni superficielle.

4.4. Effets de fluorescence

Si l'on observe un peu plus attentivement la figure 16 de droite, on peut constater que la courbe de k-ratio du fer (contrairement à celle de l'aluminium) débute par une sorte de plateau situé à un niveau de l'ordre de 3 %, avant que ne démarre la croissance rapide du k-ratio Fe. Ce plateau correspond au cumul des effets de fluorescence excités d'une part par la raie Ni $K\alpha$, et d'autre part par le fond continu.

On peut illustrer de façon plus évidente les effets de fluorescence par un autre exemple, celui de la figure 17, relative à une couche de cuivre de 325 nm sur substrat nickel [14]. On remarque que comme dans l'exemple précédent, le k-ratio Ni $K\alpha$ du substrat présente en début de courbe un plateau au niveau de 4 % environ. Si l'on détaille ce plateau sur la figure de droite, on voit qu'il résulte majoritairement d'une contribution de fluorescence par le fond continu (courbe inférieure pointillée), à laquelle s'ajoute une contribution plus faible de fluorescence excitée par les raies caractéristiques (zone ponctuée). Dans le cas présent, cette contribution est assez faible car seule la raie Cu $K\beta$ (mais pas la raie Cu $K\alpha$) a une énergie suffisante pour exciter le niveau K du nickel. L'autre remarque intéressante concerne le k-ratio Cu de la couche: on constate que le plateau initial (qui correspond aux tensions inférieures à 12 kV auxquelles les électrons n'excitent que le rayonnement K de la couche, mais pas encore celui du substrat) ne se situe pas au niveau 100 %, mais plutôt vers 96 %. Cette perte d'intensité Cu $K\alpha$ par rapport au témoin pur massif est due à la fluorescence par le fond continu, ou plus exactement au fait que dans l'échantillon stratifié, la fluorescence par le fond continu concerne un volume de matière limité à l'épaisseur de la couche, alors que dans un témoin pur massif elle concerne un volume semi-infini.

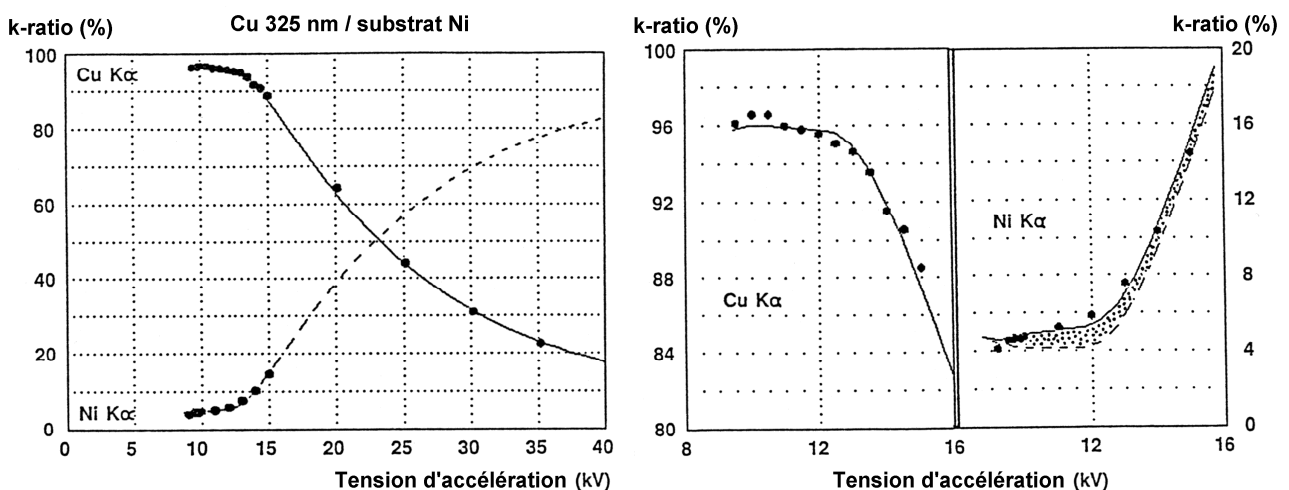


Fig.17 – Mise en évidence des effets de fluorescence dans un échantillon stratifié Cu 325 nm / substrat Ni. Représentation des k-ratios Cu $K\alpha$ et Ni $K\alpha$ expérimentaux (points) et calculés avec le logiciel STRATAGEM (courbes) sur tout le domaine de tensions d'accélération (figure de gauche) et vue spécifique des plateaux initiaux à faible taux d'excitation (figure de droite).

Il faut noter que pour parvenir à mettre en évidence un plateau initial du k-ratio inférieur à 100 % pour une couche superficielle, il est indispensable que les surfaces de l'échantillon et du témoin soient toutes deux très propres et très semblables. C'est pourquoi, dans l'expérience qui a généré

les résultats de la figure 17, le témoin Cu, d'abord très soigneusement poli, avait été recouvert de la même couche de cuivre que le substrat de nickel, par évaporation sous ultravide, ce qui assurait la même qualité de surface pour l'échantillon et le témoin. L'effet mis en évidence ici n'est généralement pas visible sur les résultats présentés dans la littérature. C'est en réalité parce que les témoins utilisés, généralement polis mécaniquement, sont plus sales en surface que l'échantillon, ce qui tend à produire pour la couche des k-ratios initiaux plus proches de 100 % (voire même un peu supérieurs dans certains cas !...).

Avant de clore ce paragraphe sur la fluorescence, on peut encore observer la figure 18, qui illustre le cas d'un substrat de nickel recouvert par une couche d'environ 1 μm d'un matériau plus lourd, le platine. Cette figure se concentre sur la phase initiale de l'évolution du k-ratio Ni $K\alpha$ du substrat [14]. On obtient un bon accord entre les points expérimentaux et les courbes calculées en prenant en compte, conformément aux expressions publiées en [13]:

- la contribution du rayonnement primaire engendré par les électrons (zone 1 grisée);
- la contribution du rayonnement secondaire de fluorescence excitée par les raies L caractéristiques du platine (région 2 hachurée en pointillés);
- la contribution du rayonnement secondaire de fluorescence excitée par le fond continu (région 3 hachurée en traits continus).

On peut remarquer que la contribution de fluorescence par le fond continu démarre dès le seuil d'excitation du nickel K, et qu'elle est à peu près constante quelle que soit la tension. De son côté, la fluorescence par les raies ne se déclenche qu'à partir des seuils d'excitation des raies L du platine, et varie assez vite au début, en même temps que la section efficace d'ionisation qui régit l'intensité du rayonnement exciteur..

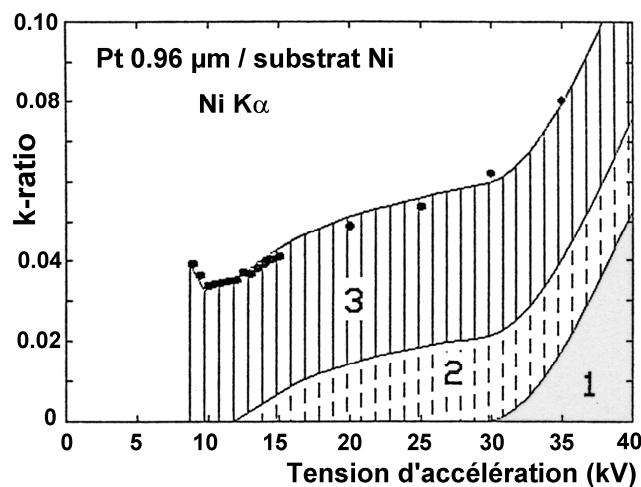


Fig.18 – Phase initiale d'évolution du k-ratio Ni $K\alpha$ avec la tension, pour un substrat de Ni recouvert d'une couche de 0.96 μm de platine. Comparaison des valeurs expérimentales (points) avec les différentes contributions calculées à l'aide du logiciel SRATAGEM: (1) rayonnement primaire; (2) fluorescence excitée par les raies L du platine; (3) fluorescence excitée par le fond continu.

Mais le résultat principal est que dans un domaine de tensions compris entre le seuil d'excitation Ni K et 30 kV environ (pour cette épaisseur de couche), on va mesurer un k-ratio Ni compris entre 4 et 6 %, en provenance du substrat, alors que le volume d'excitation primaire par les électrons est entièrement inclus dans la couche. Si la couche était plus mince, on aurait un palier initial de fluorescence de niveau encore plus élevé:

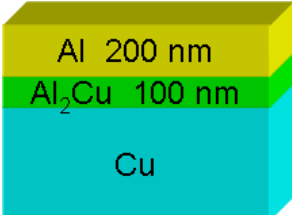
- pour une couche de 500 nm, de 6.5 à 9 % (entre ~ 9 et 22 kV);
- pour une couche de 250 nm, entre 10 et 11.5 % (entre ~9 et 15 kV);

- pour une couche de 100 nm, environ 13 % (entre ~ 9 et 11 kV).

Si en analyse quantitative d'échantillons homogènes on peut se permettre (même si c'est une possible source de biais) de négliger la fluorescence par le fond continu, puisqu'elle s'élimine plus ou moins en faisant le rapport à un témoin, il n'en va pas de même pour les échantillons stratifiés. Pour ceux-ci en effet, la fluorescence par le fond continu doit absolument être prise en compte, car sinon, le risque est grand de produire des résultats gravement faux, non seulement d'un point de vue quantitatif, mais aussi d'un point de vue qualitatif, puisqu'on risque de conclure à la présence d'un élément dans une région de l'échantillon (par exemple une couche superficielle, même épaisse) alors qu'il n'y est pas du tout présent !

4.5. Exemple de situation inextricable (éléments communs)

Il existe des situations d'échantillons stratifiés qui sont inextricables par microanalyse X. Ce sont les situations où tous les éléments analysés des couches minces sont communs à plusieurs strates de l'échantillon. Prenons l'exemple d'une structure Al 200 nm / Al₂Cu 100 nm / substrat Cu. A partir de la déclaration de ce problème (figure 19), on peut calculer les courbes correspondantes de k-ratios en fonction de la tension et en extraire les k-ratios que l'on serait susceptible d'obtenir expérimentalement à quelques tensions, par exemple 12, 15, 20 et 25 kV (figure 20). On peut maintenant se poser la question de savoir si, dans l'hypothèse où l'on disposerait de tels k-ratios expérimentaux, on serait capable de faire la distinction entre la structure bicouche de l'échantillon et une autre structure, par exemple la structure la plus simple correspondant à une couche d'aluminium pur sur un substrat de cuivre. Pour tester cela, il suffit d'injecter les k-ratios de la figure 20 dans le logiciel de traitement, mais en faisant l'hypothèse Al / substrat Cu. On obtient alors par itération automatique les résultats de la figure 21, et les courbes de k-ratios correspondant à cette solution (figure 22).



| Couche | Elément | Conc | # atomes | Ep. massique (µg/cm²) | Epaisseur (nm) | Densité |
|----------|---------|----------|----------|-----------------------|----------------|---------|
| 1 | Al | k 1.0000 | 1.0000 | u 54.0 | 200.0 | 2.70 |
| 2 | Al | k 0.4593 | 2.0000 | u 47.8 | 100.0 | 4.78 |
| | Cu | k 0.5407 | 1.0000 | | | |
| Substrat | Cu | k 1.0000 | 1.0000 | | | |

Fig.19 – Déclaration d'une structure Al 200 nm / Al₂Cu 100 nm / substrat Cu dans le logiciel STRATAGEM.

| anal. | Elément | Raie | Standard | HVstd | HVx | Ix/Istd | Kratio |
|-------------------------------------|---------|------|----------|-------|-------|---------|--------|
| <input checked="" type="checkbox"/> | Al | Ka | | 12.00 | 12.00 | 0.3339 | 0.3339 |
| | | | | 15.00 | 15.00 | 0.2287 | 0.2287 |
| | | | | 20.00 | 20.00 | 0.1415 | 0.1415 |
| | | | | 25.00 | 25.00 | 0.0999 | 0.0999 |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Cu | Ka | | 12.00 | 12.00 | 0.4234 | 0.4234 |
| | | | | 15.00 | 15.00 | 0.6634 | 0.6634 |
| | | | | 20.00 | 20.00 | 0.8252 | 0.8252 |
| | | | | 25.00 | 25.00 | 0.8942 | 0.8942 |

Fig.20 – k-ratios calculés à 12, 15, 20 et 25 kV pour la structure Al 200 nm / Al₂Cu 100 nm / substrat Cu déclarée sur la figure 19.

| Description de l'Echantillon | | | | | | | |
|------------------------------|---------|----------|----------|--|----------------|---------|--|
| Couche | Elément | Conc | # atomes | Ep. massique ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | Epaisseur (nm) | Densité | |
| 1 | Al | k 1.0000 | 1.0000 | u 74.7 | 276.7 | 2.70 | |
| Substrat | Cu | k 1.0000 | 1.0000 | | | | |

Fig.21 – Epaisseur de couche obtenue par itération automatique à partir des k -ratios virtuels de la figure 20, dans l'hypothèse d'une couche simple Al sur substrat Cu.

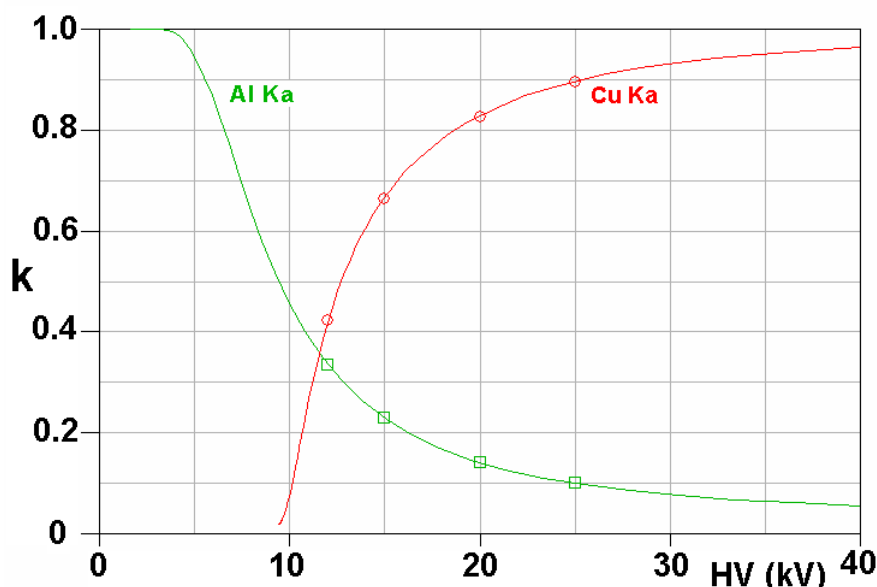


Fig.22 – Courbes de k -ratios calculés avec l'hypothèse de couche simple Al / substrat Cu de la figure 21, et valeurs individuelles des k -ratios à 12, 15, 20 et 25 kV correspondant à la structure bicouche Al 200 nm / Al_2Cu 100 nm / substrat Cu de la figure 19.

On peut voir sur cette figure 22 que les courbes de k -ratios correspondant à l'hypothèse Al / substrat Cu passent presque exactement par les points correspondant à l'hypothèse initiale Al 200 nm / Al_2Cu 100 nm / substrat Cu. Ces deux hypothèses sont donc indiscernables, et le problème est donc insoluble de ce point de vue. La seule information fiable que l'on puisse obtenir sur un tel échantillon est la masse par unité de surface d'aluminium ségrégué au voisinage de la surface, en l'occurrence $276 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ environ, mais on est incapable de savoir avec ces mesures de quelle manière cet aluminium est réellement distribué.

4.6. Déblocage d'une situation inextricable par un élément tiers

Imaginons maintenant une structure de même type que la précédente, mais qui contiendrait un élément supplémentaire, le fer, dans une seule de ses strates, conformément à la figure 23.

| Description de l'Echantillon | | | | | | | |
|------------------------------|---------|----------|----------|--|----------------|---------|--|
| Couche | Elément | Conc | # atomes | Ep. massique ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | Epaisseur (nm) | Densité | |
| 1 | Al | k 1.0000 | 1.0000 | u 54.0 | 200.0 | 2.70 | |
| 2 | Al | k 0.5080 | 7.0000 | u 44.6 | 100.0 | 4.46 | |
| | Cu | k 0.3418 | 2.0000 | | | | |
| | Fe | k 0.1502 | 1.0000 | | | | |
| Substrat | Cu | k 1.0000 | 1.0000 | | | | |

Fig.23 – Déclaration d'une structure Al 200 nm / $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 100 nm / substrat Cu dans le logiciel STRATAGEM.

| Données Expérimentales | | | | | | | |
|-------------------------------------|---------|------|----------|-------|-------|---------|--------|
| anal. | Elément | Raie | Standard | HVstd | HVx | Ix/Istd | Kratio |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Al | Ka | | 9.00 | 9.00 | 0.5316 | 0.0000 |
| | | | | 12.00 | 12.00 | 0.3382 | 0.0000 |
| | | | | 15.00 | 15.00 | 0.2317 | 0.0000 |
| | | | | 20.00 | 20.00 | 0.1434 | 0.0000 |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Cu | Ka | | 12.00 | 12.00 | 0.3838 | 0.0000 |
| | | | | 15.00 | 15.00 | 0.6338 | 0.0000 |
| | | | | 20.00 | 20.00 | 0.8065 | 0.0000 |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Fe | Ka | | 9.00 | 9.00 | 0.0207 | 0.0000 |
| | | | | 12.00 | 12.00 | 0.0323 | 0.0000 |
| | | | | 15.00 | 15.00 | 0.0244 | 0.0000 |
| | | | | 20.00 | 20.00 | 0.0152 | 0.0000 |

Fig.24 – k -ratios calculés à 9, 12, 15 et 20 kV pour la structure Al 200 nm / Al₇Cu₂Fe 100 nm / substrat Cu déclarée sur la figure 22.

| Description de l'Echantillon | | | | | | | |
|------------------------------|---------|----------|----------|------------------------------------|----------------|---------|--|
| Couche | Elément | Conc | # atomes | Ep. massique (μg/cm ²) | Epaisseur (nm) | Densité | |
| 1 | Al | k 1.0000 | 1.0000 | u 75.2 | 278.5 | 2.70 | |
| Substrat | Cu | u 0.9617 | 0.9566 | | | | |
| | Fe | u 0.0383 | 0.0434 | | | | |

Fig.25 – Epaisseur de couche obtenue par itération automatique à partir des k -ratios virtuels de la figure 24, dans l'hypothèse d'une couche simple Al / substrat Cu-Fe.

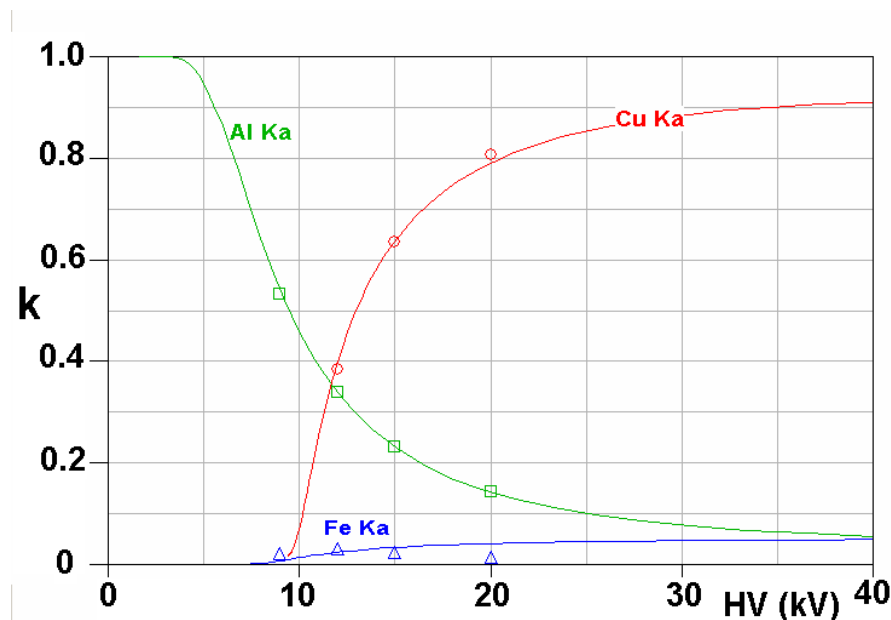


Fig.26 – Courbes de k -ratios calculés avec l'hypothèse de couche simple Al / substrat Cu-Fe de la figure 25, et valeurs individuelles des k -ratios à 9, 12, 15 et 20 kV correspondant à la structure bicouche Al 200 nm / Al₇Cu₂Fe 100 nm / substrat Cu de la figure 23.

On peut faire le même type de démarche que dans l'exemple précédent et calculer pour cette structure les k -ratios à quelques tensions: 9 kV (sauf pour l'élément Cu qui n'est pas assez excité à cette tension), 12 kV, 15 kV, et 20 kV (figure 24).

De la même manière, on fait le test d'injecter ces k -ratios comme entrée d'une procédure itérative associée à une structure plus simple, en l'occurrence une couche unique d'aluminium pur sur un

substrat composé Cu-Fe. Enfin, comme précédemment, on va comparer les courbes de k-ratios correspondant à la solution trouvée avec cette hypothèse (figure 25) aux k-ratios initialement obtenus aux quatre tensions. On constate dans ce cas que la structure monocouche pourrait être compatible avec les k-ratios des éléments communs Al et Cu, mais que les résultats du tiers élément Fe permettent d'éliminer cette solution (figure 26).

4.7. Utilisation de 2 raies d'un même élément

Il peut exister des situations dans lesquelles un même élément se trouve dans deux strates différentes, l'une à la surface, et l'autre en profondeur. Dans de telles situations, il peut être intéressant d'utiliser les raies de 2 séries différentes de cet élément (lorsque c'est possible).

Imaginons par exemple une structure Cu 1.7 nm / Ni 50 nm / Cu 900 nm / substrat Si comme celle de la figure 27, dans laquelle le cuivre serait présent dans une couche de surface très mince, ainsi que dans une couche enterrée plus épaisse.

Pour parvenir à distinguer la présence en surface de la couche de cuivre très mince qui représente moins de 2 millièmes de la masse totale de cuivre dans l'échantillon, il est indispensable d'utiliser la raie $L\alpha$ de cet élément, en même temps que la raie $K\alpha$ qui donnera essentiellement des informations sur les zones profondes de l'échantillon. Les courbes de k-ratio de la figure 27 montrent effectivement qu'il est possible, à une tension inférieure à 3 kV, d'avoir ainsi un indice de la présence de la couche de surface.

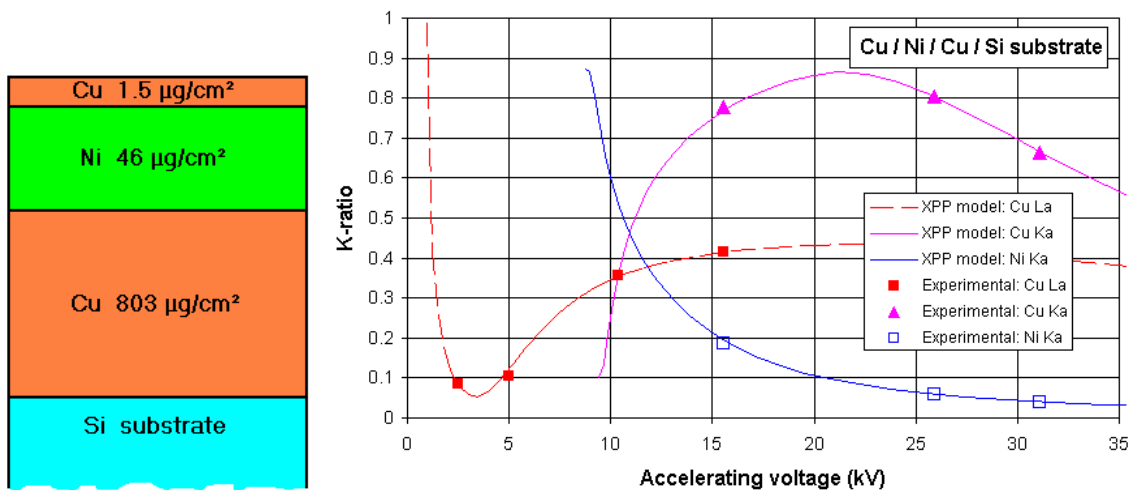


Fig.27 – Utilisation de 2 raies d'un même élément (Cu $L\alpha$ et Cu $K\alpha$) pour la séparation d'une contribution de surface et d'une contribution plus profonde d'un même élément.

5. Méthodes itératives

5.1. Situations sans élément commun: itération simple

Un schéma d'itération "simple" qu'il est possible d'utiliser lorsque l'on est en présence d'un échantillon stratifié sans élément commun à plusieurs strates est donné par la figure 28. Il montre de manière condensée comment se mène la boucle d'itération d'indice j , pour obtenir un nouveau jeu de concentrations $C_{j+1}(i, m)$ de chaque élément i dans chaque strate m , ainsi que les épaisseurs massiques $T_{j+1}(m)$ des différentes couches.

Partant de valeurs initiales des épaisseurs et des concentrations qui peuvent être très éloignées de la réalité, les nouvelles concentrations sont évaluées par une simple règle de proportionnalité avec les k-ratios, puis normalisées.

Ensuite, une règle de proportionnalité de la somme des k-ratios avec l'épaisseur de la couche concernée permet de proche en proche de déterminer les épaisseurs de couche.

Si la composition du substrat est connue, elle est utilisée pour réajuster les épaisseurs, afin qu'elles fournissent un meilleur accord entre les k-ratios calculés pour les éléments du substrat et les k-ratios expérimentaux correspondants. Toutefois, ce dernier ajustement est appliqué avec un poids inférieur à celui des couches, car on sait que ce sont les k-ratios du substrat qui sont susceptibles de subir les erreurs les plus importantes (en raison des biais de modèle ainsi qu'en raison des imprécisions possibles des coefficients d'absorption), et qu'il vaut donc mieux modérer l'influence des informations en provenance du substrat.

Enfin, on teste la stationnarité de toutes les compositions et de toutes les épaisseurs entre la boucle d'itération courante et l'itération précédente. Si cette stationnarité est réalisée, on considère que le résultat est obtenu, sinon on relance une nouvelle boucle d'itération.

Dans cette situation d'échantillon stratifié sans élément commun à plusieurs strates, si les mesures ont été réalisées sans biais, et si l'hypothèse faite sur la structure de l'échantillon correspond à la réalité, il n'y a pas d'ambiguïté sur l'unicité de la solution, obtenue au bout d'un nombre assez faible d'itérations, et qui reflète bien (dans les limites de précision évoquées au § 3.2) la nature de l'échantillon.

5.2. Situations avec éléments communs: itération complexe

Lorsque des éléments sont communs à plusieurs strates, le problème est sensiblement plus délicat. Comme cela a déjà été souligné au § 4.5, il est possible dans certains cas que des descriptions différentes de l'échantillon puissent donner des k-ratios quasiment identiques pour tous les éléments présents, ce qui signifie qu'il y a plusieurs solutions à un même problème. Mais même si la solution est unique, il n'est pas toujours évident de la trouver, car la présence d'éléments communs impose un algorithme d'itération différent, consistant à rechercher le minimum d'écart global entre les k-ratios calculés et les k-ratios expérimentaux. Inévitablement, dans ce processus de minimisation, on peut rencontrer des minima locaux qui ne doivent pas être confondus avec le *minimum minimorum* recherché. La figure 29 schématise la conduite de l'itération "complexe" telle qu'elle est implémentée dans le logiciel STRATAGEM, où les concentrations sont évaluées de proche en proche par itération simple (loi de proportionnalité émission-concentration), cependant que les épaisseurs sont estimées par minimisation de la déviation globale entre les k-ratios calculés et les k-ratios expérimentaux.

Dans ce schéma d'itération "complexe", le nombre de boucles d'itération nécessaires est assez variable selon la difficulté du problème, c'est-à-dire selon que le minimum de déviation recherché est fortement ou faiblement marqué. Dans les cas où l'itération peine à trouver une solution, il est toujours prudent de mener plusieurs calculs indépendants, en partant de valeurs d'initialisation différentes, et de vérifier qu'ils conduisent tous au même résultat. En tout état de cause, il est vivement conseillé de ne jamais se contenter aveuglément d'un résultat issu d'une itération automatique sans avoir contrôlé visuellement le bon accord entre les k-ratios expérimentaux et les courbes calculées à partir du résultat final.

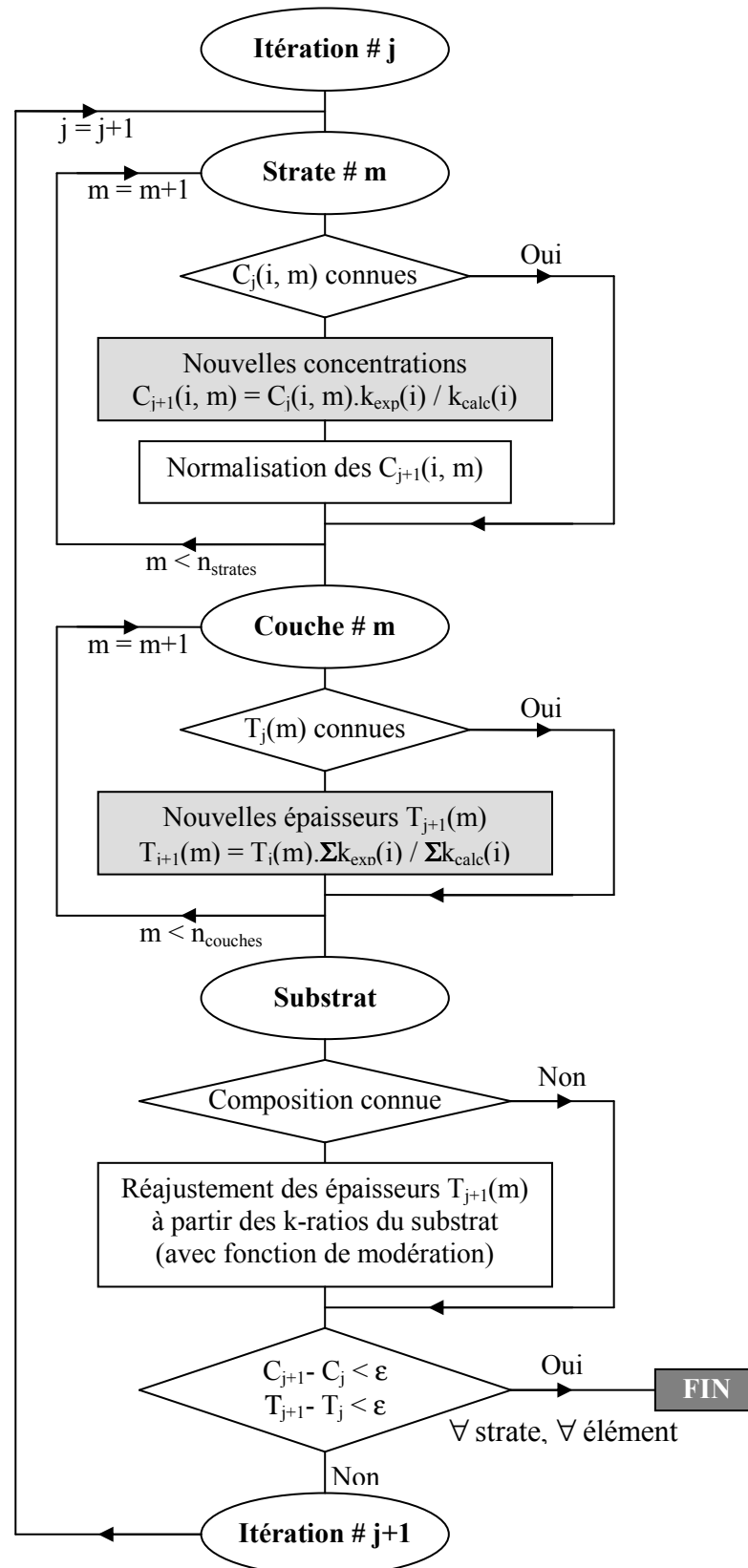


Fig.28 – Algorithme d'itération "simple" (pas d'élément commun à plusieurs strates)

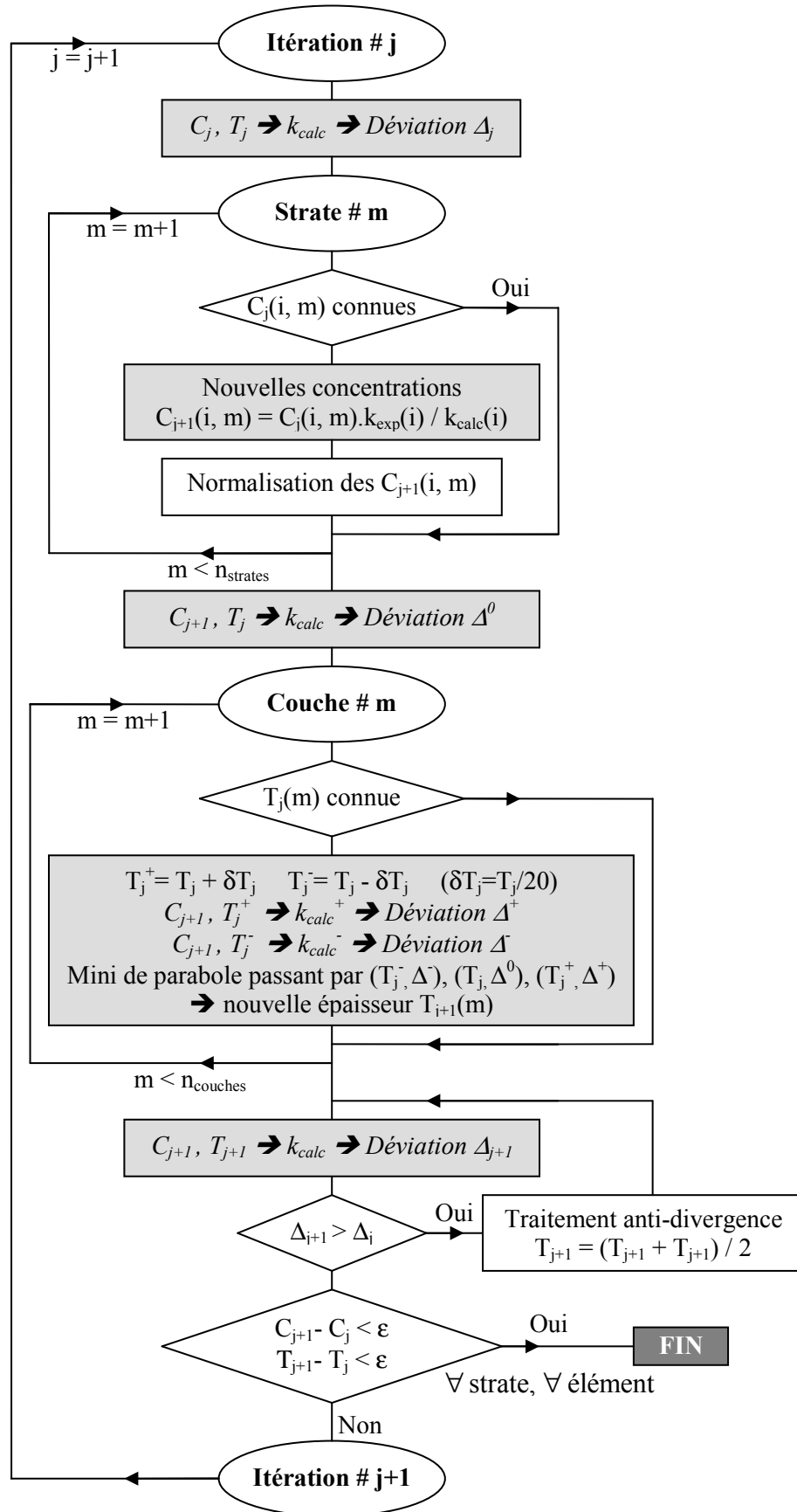


Fig.29 – Algorithme d'itération "complexe" (élément(s) commun(s) à plusieurs strates).

6. Conclusion

L'application de la microanalyse X aux échantillons stratifiés a notablement élargi le champ de cette technique, qui permet aujourd'hui de caractériser avec une précision satisfaisante un échantillon stratifié, en termes de composition et d'épaisseur massique des strates.

La méthode repose sur l'exploitation des variations de k-ratios avec la tension, à l'aide de logiciels reposant le plus souvent sur des modèles analytiques de distribution en profondeur $\phi(\rho z)$ du rayonnement X engendré. Il est aussi possible d'utiliser des modèles numériques "macroscopiques" ou des simulations de Monte-Carlo, mais ces dernières n'offrent pas la vitesse et la souplesse de calcul des modèles analytiques.

La caractérisation des couches les plus minces impose de travailler à des tensions d'accélération basses (au moyen de raies analytiques de faible énergie), ou s'il n'y a pas d'autre possibilité à faible taux d'excitation avec les raies plus énergétiques. Pour qu'elles soient exploitables, ces mesures requièrent une excellente propreté de surface de l'échantillon et des témoins.

Dans les échantillons stratifiés, il est indispensable de tenir compte des effets secondaires de fluorescence, y compris celle que génère le fond continu (souvent négligée en analyse conventionnelle d'échantillons homogènes). On peut en effet avoir par ces processus secondaires une émission significative provenant du substrat, même si l'énergie du faisceau incident est assez basse pour que volume primaire d'excitation soit entièrement inclus dans les couches superficielles.

Les problèmes dans lesquels aucun élément n'est commun à plusieurs strates sont les plus faciles à traiter. Ils peuvent être résolus par itération "simple", ce qui fournit une solution non ambiguë.

Lorsque des éléments sont communs à plusieurs strates, on doit multiplier les tensions d'analyse et résoudre le problème par minimisation des écarts entre les k-ratios expérimentaux et les courbes calculées. Mais la solution peut ne pas être unique dans les cas les plus défavorables...

Quelle que soit la situation, la microanalyse X d'échantillons stratifiés doit être abordée avec attention, soin et réflexion, aussi bien sur le plan expérimental qu'en ce qui concerne le choix des paramètres de mesure et les méthodes de traitement des données.

7. Références

- [1] Philibert J., Penot D., *Optique des Rayons X et Microanalyse*, Ed. Hermann Paris, 365, (1966)
- [2] Reuter W., Kuptsis J.D., Lurio A., Kyser D.F., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 11, 2633, (1978)
- [3] Pouchou J.L., Pichoir F., *La Recherche Aérospatiale*, Publ. ONERA, 5, 47, (1984)
- [4] Packwood R., Rémond G., Brown J.D., *Proc. ICXOM 11*, Univ. London Ontario, 274, (1986)
- [5] Pouchou J.L., Pichoir F., *Microbeam Analysis*, 315, (1988)
- [6] Pouchou J.L., Pichoir F., *Scanning Microscopy*, suppl. 7, 167, (1993)
- [7] Bastin G.F et al., *Microbeam Analysis*, San Francisco Press, 2, (1993)
- [8] Merlet C., *Microbeam Analysis*, VCH Publ., 203, (1995)
- [9] August H.J., Wernisch J., *X-Ray Spectrom.*, 30, 131, (1991)
- [10] Staub P.F., Thèse, Univ. P.&M. Curie, Paris, (1995)
- [11] Staub P.F., *Microanalyse par sonde électronique: méthodes de Monte-Carlo et modèles de correction*, Ed. Fialin, Pouchou, Bresse, GN-MEBA/EDP Sciences, F-1, (1997)
- [12] Pouchou J.L., Pichoir F., *Scanning*, 12, 212, (1990)
- [13] Pouchou J.L., Pichoir F., *Electron Probe Quantitation*, Ed. Heinrich & Newbury, Plenum Press New-York, 31, (1991)
- [14] Pouchou J.L., Pichoir F., Boivin D., *Proc. ICXOM 12*, Cracow, vol.1, 52, (1989)