

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE,
PARIS VI.

Spécialité

CHIMIE-PHYSIQUE

présentée

par M. Pierre-François STAUB

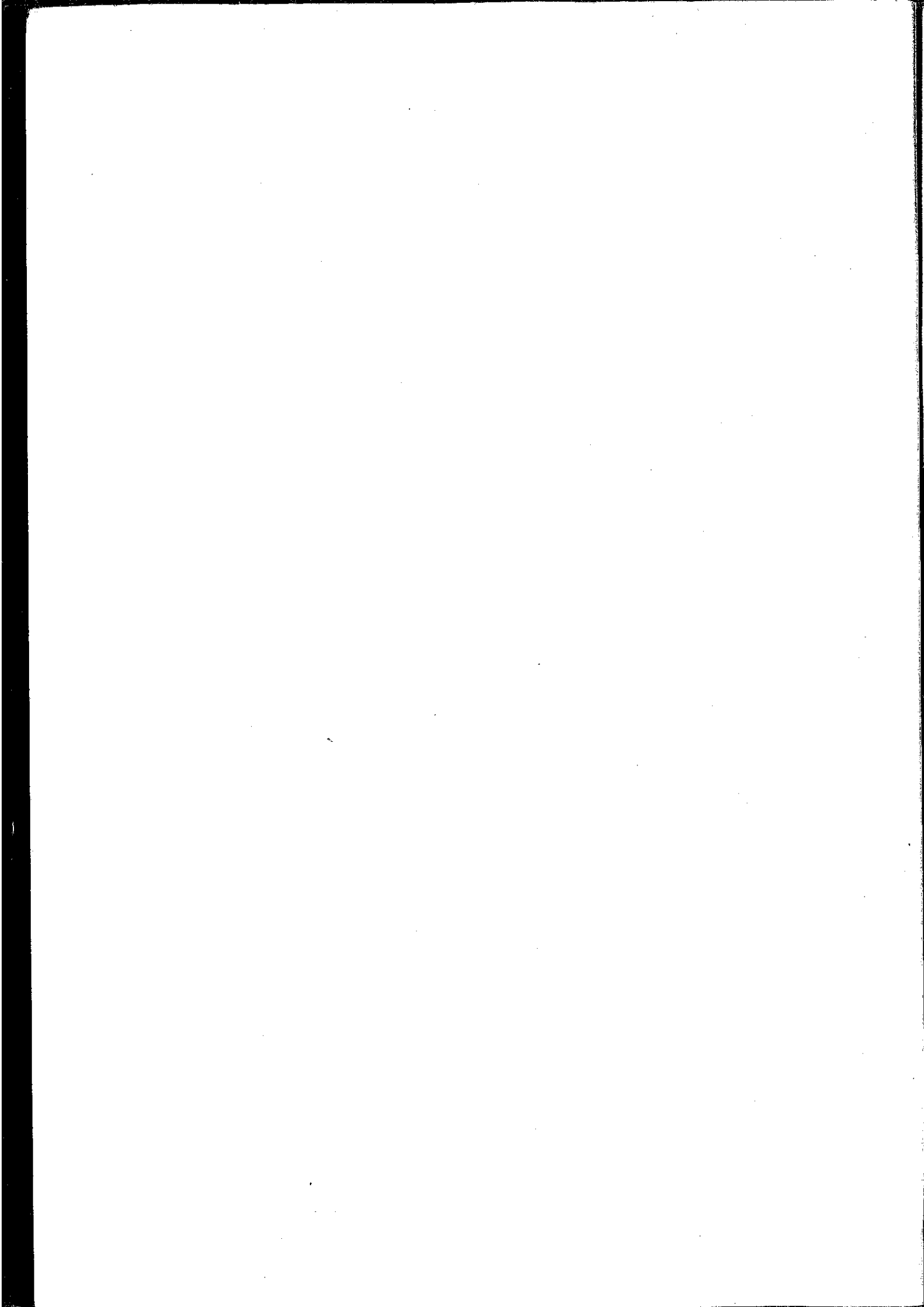
pour obtenir le grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS VI.

Sujet de thèse:

"Modélisation de la production du rayonnement X caractéristique par impact électronique dans les solides; application à la nano-analyse quantitative des multimatériaux."

Soutenue le 16 février 1995, devant le jury constitué de:

M. R.CASTAING, Professeur, Académie des Sciences.	Président
M. G.BLAISE, Professeur, Paris XI, Orsay	Rapporteur
M. D.LAMBERT, Ingénieur, CEA, Limeil.	Rapporteur
Mme C.BONNELLE, Professeur, Paris VI, Paris.	
M. G.REMOND, Directeur de Recherche, BRGM, Orléans.	
M. J.RUSTE, Directeur de Recherche, EDF, Les Renardières.	



A P.J
" Et ce n'est qu'un
début !"
Amicalement
D. F. S 95

MERCI

Voici venu le moment, agréable, d'exprimer ma gratitude envers tous ceux qui m'ont accompagné durant ces quelques années de doctorat.

Je tiens d'abord à remercier chaleureusement Mme le Professeur Christiane Bonnelle, qui fut ma très patiente directrice de thèse, et qui sut de si nombreuses fois m'éclairer de ses conseils et de son expérience. Je lui dois beaucoup.

Un autre très grand Merci! pour Mme Françoise Vergand, pour toute l'attention et la gentillesse dont elle a fait part à mon égard, ainsi que pour son assistance toujours bénéfique tout au long de ce travail. Merci!

Je remercie aussi, évidemment, Philippe Jonnard, mon indispensable coéquipier, qui aura toujours été prompt à me rendre amicalement service, à travers les 10ⁿ enseignements pratiques nécessaires au parfait jeune chercheur!

J'exprime ma très respectueuse reconnaissance à M. le Professeur R.Castaing, de l'Académie des Sciences, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Ma gratitude va aussi à M. le Professeur G.Blaise, de l'Université Paris XI d'Orsay, qui a bien voulu se joindre à mon jury de thèse.

Merci à M. D.Lambert, du CEA de Limeil-Valenton, pour ses précieux conseils et sa participation au jury de ma thèse.

Il m'est agréable de remercier sincèrement M. G.Rémond, Directeur de recherches au BRGM, qui a bien voulu être membre de mon jury de thèse.

J'adresse aussi mes remerciements à M. J.Ruste, Ingénieur à la Direction des Etudes et Recherches EDF de la Renardière, pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

La liste est encore longue des personnes, et personnalités, sans qui ce travail et ce temps passé au Laboratoire de Chimie-Physique n'auraient pas été ce qu'ils furent. Je voudrais toutefois exprimer mon estime pour, et ma reconnaissance envers Mme G.Georgi, sans laquelle l'informatique serait pour moi bien opaque, Jean Thirion, pour son aide technique et ses qualités métaphysiques, P.Chargelègue, pour ses compétences diverses et variées généreusement dispensées, M.F.Fontaine et A.Avila, pour leur frappe de balle, Coryn Hague, pour son assistance linguistique, morale et aussi tennistique, D.Laporte, J.M.André, E.Belin, M.Tronc, G.Dufour, H.Roulet... et tant

d'autres, du sous-sol au troisième étage, chercheurs ou pas chercheurs, que j'oublie sans oublier et qui m'ont tous apportés aide et bonne humeur.

Un clin d'œil particulier, enfin, à la jeunesse, dont je suis pour quelque temps encore. Pour leur sympathique compagnie, merci à Christophe, à Vincent, et à toutes ces souriantes demoiselles que sont Séverine, Christine, Marie-Françoise, Florence, Chrystel et dont il est inutile d'énumérer ici les nombreuses qualités!

Je dédie ce modeste mais laborieux travail à toutes ces personnes, ainsi qu'à mes amis, à Claude, à ma famille et à Isabelle.

LISTE DES NOTATIONS.

<u>Notation.</u>	<u>Lieu de définition (p).</u>	<u>Appellation.</u>
A	*	Masse molaire atomique.
A ₀	II-20	*
B	II-26	*
C _η	II-12	*
c	*	Concentration massique.
$\langle dy/dx \rangle_t$	II-17	Facteur d'accroissement du trajet moyen des électrons transmis.
$[dy/dx]_k$	IV-2	*
$[dy/dx]_2^{\text{eff}}$	IV-6	*
E	*	Energie d'un électron primaire.
E ₀	*	Energie des électrons du faisceau incident.
E ₁	II-12	*
E ₂ ^{eff}	IV, annexe 1	*
E _m	II-13	Energie moyenne des électrons transmis.
E _p	II-13	Energie la plus probable des électrons transmis.
E _s	III-1	Energie seuil.
f(χ)	III-19	*
f _{i→j}	III-7	Rendement Coster-Kronig.
g _r (E)	II-21	Distribution en énergie des électrons rétrodiffusés.
g _r (θ)	II-24	Distribution angulaire des électrons rétrodiffusés.
g _t (E)	II-13	Distribution en énergie des électrons transmis.
g _t (θ)	II-16	Distribution angulaire des électrons transmis.
HT	*	Tension d'accélération des électrons incidents.

<u>Notation.</u>	<u>Lieu de définition (§).</u>	<u>Appellation.</u>
HT_i	VI-16	Tension d'inflexion.
HT_d	VI-15	Tension de démarrage.
h	*	Constante de planck.
I	*	Intensité X caractéristique.
J	II-5	Potentiel moyen d'excitation.
K	IV-16	Rapport K.
k	III-10	Ordre d'interaction e-/matière.
M	*	Densité molaire volumique.
N_0	*	Nombre d'électrons incidents.
n	II-12	*
nv	IV-1	Nombre de moles d'atomes émissifs par unité de volume.
$p, p(\epsilon \geq \epsilon_1)$	II-27	Paramètre de transmission partielle.
p_0	II-10	Paramètre de transmission.
P	IV-6	*
Q	III-3	Section efficace d'ionisation.
Q_T	III-7	*
R_η	II-12	Parcours projeté des électrons.
R_p	II-12	Parcours pratique des électrons.
T_N	II-16	Fonction de répartition angulaire normalisée.
t	II-37	*
U	III-3	Surtension ou taux d'excitation.
U_0	III-12	Surtension initiale.
$X, X(\epsilon \geq \epsilon_1)$	II-27	Parcours projeté partiel des électrons.
X_0	II-10	Parcours projeté des électrons.
x	*	Profondeur.

<u>Notation.</u>	<u>Lieu de définition (§).</u>	<u>Appellation.</u>
$x_{1/2}$	II-42	*
$x_{99\%}$	III-13	Profondeur émissive totale.
x_{moy}	VI-2	Profondeur émissive moyenne.
Z	*	Numéro atomique.
Z_F	*	Numéro atomique d'un film.
Z_S	*	Numéro atomique d'un substrat.
α	II-29	*
α_1	II-30	*
α_R	II-35	*
β	*	Angle d'attaque des électrons incidents.
χ	III-19	*
ϵ	II-13	Energie réduite.
ϵ_1	II-27	*
ϵ_m	II-13	Energie réduite moyenne.
ϵ_p	II-13	Energie réduite la plus probable.
$\Phi(\rho x)$	III-11	Fonction d'ionisation.
$\Phi_k(\rho x)$	IV-1	Contribution d'ordre k à la fonction d'ionisation.
Φ_r^0	IV-5	*
$\phi(\rho x)$	III-10	Distribution en profondeur du rayonnement émis.
γ	II-29	*
η_r	II-8	Coefficient de rétrodiffusion.
η_r^β	II-19	*

<u>Notation.</u>	<u>Lieu de définition (§).</u>	<u>Appellation.</u>
$\eta_r(x)$	II-20	*
$\eta_{rF/S}$	II-21	*
η_t	II-8	Taux de transmission.
$\eta_t(E \geq E_1)$	II-12	Taux de transmission partielle.
ι	III-8	Facteur d'intensité atomique.
φ	II-2	*
λ_i	*	Libre parcours moyen inélastique.
μ	*	Coefficient d'absorption massique.
μ_T	III-18	*
ν	*	Fréquence du rayonnement électromagnétique.
θ	II-15	Déflexion par rapport à la normale à la surface.
θ_1	IV-10	Déflexion moyenne des électrons transmis.
θ_p	II-16	Angle de diffusion le plus probable.
θ_{\max}	II-16	Angle de diffusion le plus probable à saturation.
ρ	*	Masse volumique.
ρx	*	Épaisseur massique.
$\rho x_{99\%}$	III-13	Épaisseur massique émissive totale.
σ	II-2	Section efficace de diffusion.
σ_e	II-4	Section efficace de diffusion élastique.
σ_i	II-18	Section efficace de diffusion inélastique.
ψ	III-10	Angle de détection du rayonnement X.

CHAPITRE I.

INTRODUCTION.

I. INTRODUCTION.

Les matériaux sous forme de films minces présentent un intérêt considérable et toujours grandissant, autant du point de vue technologique (micro-électronique, revêtement optiques, améliorations des propriétés mécaniques et chimiques), que fondamental (multicouches magnétiques, cibles laser, supraconducteurs à haute température). De ce fait, l'analyse physico-chimique des films, et plus particulièrement la caractérisation des phénomènes se produisant aux limites de phases dans les multimatériaux (surfaces et interfaces), est un enjeu primordial.

Les régions d'interphases concernent généralement des épaisseurs très réduites, de l'ordre de quelques nanomètres. Les techniques d'analyse employées pour les étudier doivent donc être sélectives en profondeur, afin que l'information qui provient de l'interphase ne soit pas noyée dans le signal provenant de l'ensemble de l'échantillon. Cela suggère l'utilisation de particules chargées comme particules excitatrices. De plus, la méthode employée doit être non destructive, afin de perturber au minimum l'état de l'interphase lors de son analyse. Les particules excitatrices utilisées doivent donc être les plus légères possibles. Enfin, les particules constituant le signal ne doivent pas subir d'altération durant leur trajet jusqu'au détecteur, afin de conserver intacte l'information en provenance de l'échantillon.

La technique de caractérisation qui répond le mieux à ces critères est la spectroscopie d'émission X caractéristique induite par électrons (EXES). Son principe est le suivant: des électrons sont émis par une cathode et accélérés sous vide vers l'échantillon. Lors de leur pénétration dans l'échantillon, les électrons ionisent les atomes en sous-couches de cœur; ces derniers se dés excitent en émettant un rayonnement X dont l'énergie est caractéristique de l'atome émetteur.

Lorsque l'on veut obtenir des informations chimiques sur l'échantillon, il faut travailler dans le domaine des rayons X mous ($0.1 < h\nu < 5 \text{ keV}$). En effet, c'est dans ce domaine que les transitions X impliquant les électrons de valence (appelées "bandes d'émission") sont à la fois les plus intenses et les mieux résolues spectralement.

Un moyen d'optimiser la sélectivité en profondeur de la méthode et ainsi de limiter l'épaisseur émissive à la zone d'interphase, consiste à choisir l'énergie initiale E_0 des électrons de telle sorte qu'ils aient, lors de leur arrivée dans cette zone, une énergie

légèrement supérieure à l'énergie de liaison E_s de la sous-couche à ioniser. A cet égard, l'utilisation des rayons X mous est avantageuse car le seuil d'ionisation étant alors faible ($E_s < 5$ keV), il est possible de travailler avec des taux d'excitation E_0/E_s relativement élevés. Ce dernier point est nécessaire pour obtenir un signal suffisamment intense.

La spectroscopie de rayons X mous menée près du seuil d'ionisation (que nous appellerons "nanosonde électronique") suppose l'utilisation d'électrons excitateurs de basse énergie ($E_0 < 5$ keV). Cette technique d'analyse a été largement développée au Laboratoire de Chimie-Physique Matière et Rayonnement de l'Université Paris VI, dans l'équipe dirigée par C. Bonnelle, notamment pour la caractérisation chimique d'interfaces solide-solide (voir [1] et références citées dans [1]).

L'analyse quantitative à basse énergie ("nanoanalyse quantitative"), par contre, cette technique reste quasiment inexplorée, en dépit de ses fortes potentialités. Cela s'explique par les nombreuses difficultés que l'on rencontre dans le domaine des basses énergies, autant du point de vue expérimental que théorique.

Au niveau expérimental, outre le fait que les intensités émises sont faibles (par suite de la petitesse des épaisseurs analysées), la méthode est particulièrement sensible aux problèmes de pollution, d'oxydation et de rugosité des échantillons. De plus, l'utilisation de bandes d'émission comme signal caractéristique rend délicate l'interprétation de l'intensité X, du fait de la sensibilité de ces bandes à l'état chimique des atomes émetteurs. Tout cela complique grandement les procédures d'étalonnage et explique qu'aucun modèle empirique de quantification n'ait été développé à ce jour pour traiter spécifiquement le cas des basses énergies.

Au niveau théorique, l'extrapolation des modèles analytiques d'interprétation de l'intensité X qui ont été développés à plus haute énergie (domaine de la microsonde électronique, $5 < E_0 < 50$ keV) est le plus souvent hasardeuse, car certaines approximations constitutives de ces modèles deviennent insuffisantes à basse énergie. De plus, l'interaction faisceau d'électrons-matière subit des changements particulièrement accentués lorsque E_0 descend en-dessous de 5 keV, du fait des fortes amplitudes de variation des sections efficaces de diffusion dans ce domaine. Il s'en suit que les ajustements empiriques effectués pour étalonner les modèles de microsonde ne sont plus nécessairement valables aux basses énergies. Enfin, l'utilisation d'énergies excitatrices proches du seuil d'ionisation, ajoutée au fait que les échantillons étudiés sont complexes (systèmes stratifiés), rend encore moins fiable l'exploitation des modèles analytiques existants. Quant à l'alternative qui consiste à simuler l'interaction faisceau-matière à l'aide

de procédures statistiques de type Monte-Carlo, elle a le désavantage de coûter très cher en terme de temps de calcul, ce qui exclut, à l'heure actuelle, qu'elle puisse être intégrée au sein d'un protocole d'analyse.

Dans ce contexte, il nous est apparu nécessaire d'élaborer un modèle semi-empirique original dont la souplesse soit telle qu'il puisse s'adapter à l'étude de conditions extrêmes telles les basses énergies et les basses surtensions dans les systèmes stratifiés. Cette souplesse sera d'autant mieux réalisée que le modèle sera construit à partir de grandeurs physiques plus fondamentales, c'est-à-dire situées "en amont" de la grandeur mesurée (l'intensité X). A cet égard, sans remonter à la prise en compte des processus de diffusion atomiques élémentaires (ce qui nous ramènerait aux méthodes de Monte-Carlo), l'exploitation directe des données expérimentales concernant d'une part la transmission et la rétrodiffusion d'un faisceau d'électrons par la matière et, d'autre part, la section efficace d'ionisation en couche de cœur, constitue un progrès par rapport aux modèles classiques de microsonde; en effet, ces derniers sont originellement construits à partir de mesures d'intensité X. De plus, il existe dans la littérature des études expérimentales systématiques sur les observables électroniques à la fois à basse énergie et pour des systèmes stratifiés, ce qui n'est pas le cas pour l'intensité X. C'est donc à partir de ces observables que nous avons bâti notre programme de modélisation de l'émission X, que nous avons baptisé "IntriX".

Nous disposons au Laboratoire de Chimie-Physique d'un spectromètre à haute résolution qui a été spécialement conçu pour l'étude des interphases nanométriques dans les solides. Cet appareillage, dénommé IRIS (Instrument de Recherche sur les Interfaces et les Surfaces), dispose d'une chambre de préparation qui permet l'élaboration d'échantillons stratifiés *in situ* par évaporation, avec contrôle des dépôts par microbalance à quartz, et d'une source d'électrons monocinétiques pouvant être accélérés à des énergies comprises entre 0 et 5 keV. L'ensemble de l'expérimentation s'effectue sous ultra-vide, ce qui permet des conditions optimales pour la propreté des surfaces. Afin de tester les performances de IntriX, nous avons donc élaboré des échantillons modèles d'épaisseurs connues, puis nous avons effectué sur IRIS des mesures d'intensité X en fonction de l'épaisseur déposée.

Outre cette introduction cette thèse comporte six chapitres, dont les contenus peuvent se résumer ainsi:

- Le chapitre II est consacré à l'interaction électron-matière. Dans une première partie, nous exposons les principaux résultats théoriques et expérimentaux qui existent sur les caractéristiques d'un faisceau d'électrons interagissant, à incidence normale, avec un échantillon plan d'épaisseur variable. Les observables électroniques destinées à servir d'ingrédients physiques pour le modèle IntriX y sont définies. Dans la seconde partie de ce chapitre, nous établissons des lois empiriques susceptibles de reproduire les données expérimentales dans le cas général. C'est ainsi que nous montrons comment il est possible de formuler analytiquement les fractions transmise et rétrodiffusée d'un faisceau d'électrons interagissant avec une cible d'épaisseur quelconque. Nous établissons également des formalismes analytiques pour décrire les distributions énergétiques et angulaires des faisceaux transmis et rétrodiffusés.

- Le chapitre III est consacré à la production du rayonnement X caractéristique par irradiation électronique. Dans une première partie, nous détaillons l'ensemble des processus contribuant à l'émission X caractéristique. La seconde partie de ce chapitre traite de l'intensité X émise, et notamment de la façon dont se distribue l'émission en profondeur dans l'échantillon (fonction d'ionisation); une revue des différents modèles de microsonde et de leurs applications est donnée.

- Dans le chapitre IV, nous exposons en détail la façon dont nous avons constitué le programme IntriX. Les contributions des différents ordres d'interaction à l'émission X sont calculés, ainsi que l'intensité totale émergeant de l'échantillon. Enfin, nous décrivons la façon dont IntriX peut être utilisé pour extraire, à partir de mesures d'intensité X, des informations quantitatives sur des échantillons simples, stratifiés ou hétérogènes.

- Le chapitre V illustre les performances de IntriX dans le domaine de la microsonde électronique. Les fonctions d'ionisation calculées par notre modèle sont confrontées à celles que l'on peut trouver dans la littérature pour des échantillons simples ou stratifiés. Des comparaisons sont également établies avec des résultats expérimentaux concernant des échantillons composés (mélanges binaires ou ternaire) massifs ou stratifiés.

- Le chapitre VI traite spécifiquement du domaine des basses énergies. Dans une première partie, les prédictions de IntriX concernant les épaisseurs d'analyse sont

comparées aux données de la littérature. La deuxième partie du chapitre concerne l'interprétation, à l'aide d'IntriX, de mesures d'intensité X effectuées avec IRIS; ces interprétations sont ensuite comparées aux caractéristiques nominales des échantillons étudiés.

- Le chapitre VII fait un bilan des divers résultats obtenus, et discute des potentialités offertes par IntriX.

Une liste des différentes notations utilisées est donnée au début de ce travail.

[1]: M.Kefi, P.Jonnard, F.Vergand, A.Amamou, C.Bonnelle. (1994).
J.Phys.D:Appl.Phys. **27**. 1952.

CHAPITRE II.

INTERACTION D'UN FAISCEAU D'ÉLECTRONS AVEC LA MATIÈRE.

II. INTERACTION D'UN FAISCEAU D'ÉLECTRONS AVEC LA MATIÈRE.

Dans les deux premières parties de ce chapitre, nous effectuons une synthèse des principaux résultats que l'on peut trouver dans la littérature sur l'interaction électrons-matière. Le paragraphe A présente les divers processus physiques qui interviennent, et rend compte des travaux théoriques menés jusqu'à présent pour décrire la diffusion d'un faisceau d'électrons dans la matière. Dans le paragraphe B, nous passons en revue et interprétons les principaux résultats expérimentaux, et nous définissons les grandeurs phénoménologiques qui serviront ultérieurement pour modéliser l'interaction faisceau-matière.

Enfin, dans une troisième partie (paragraphe C), nous nous attachons à établir des lois empiriques susceptibles de décrire de manière simple et satisfaisante l'ensemble des grandeurs expérimentales nécessaires à l'élaboration de notre modèle.

A. DESCRIPTION THÉORIQUE DES INTERACTIONS.

A1. Aspect qualitatif. Processus élémentaires.

Lorsque des électrons d'énergie cinétique E_0 pénètrent dans un matériau solide, ils interagissent avec les atomes constituant la cible et sont diffusés, soit élastiquement, c'est-à-dire sans perte significative d'énergie, soit inélastiquement, auquel cas ils cèdent au milieu une partie de leur énergie, qui est ensuite relaxée sous différentes formes (rayonnement électromagnétique, électrons, chaleur...). Les processus élastiques et inélastiques agissent concurrentiellement sur le faisceau incident; les premiers provoquent l'expansion latérale du faisceau en déviant les électrons de leur trajectoire initiale; les seconds amènent principalement à une réduction progressive de l'énergie moyenne des électrons, limitant ainsi leur trajet au sein de la cible.

De manière générale, lorsque l'on cherche à quantifier un processus de diffusion, il est utile de lui associer une section efficace σ , qui rend compte de la probabilité

d'interaction par unité de parcours dx de la particule incidente. La section efficace se définit comme suit:

$$\sigma = - \frac{1}{n_v N} \frac{dN}{dx} \quad (\text{cm}^2) \quad (1)$$

où N désigne le flux de particule incidentes, et n_v le nombre de centres diffusant par unité de volume. σ a donc la dimension d'une surface, et peut être pensée comme représentant la taille effective d'un centre diffuseur vis-à-vis du processus étudié.

A11. La diffusion élastique.

La diffusion élastique procède essentiellement de l'interaction des électrons avec les noyaux des atomes de la cible, dont le potentiel est partiellement écranté par les électrons liés. Du fait de la très grande différence de masse entre la particule incidente et la particule diffusante ($m_{\text{Noyau}}/m_e \approx 10^4$), l'interaction se produit sans qu'il y ait d'échange énergétique ($\Delta E \approx 1 \text{ eV} \ll E_0$). Par contre, l'électron primaire subit une déflexion importante; il est dévié d'un angle φ_e par rapport à sa trajectoire initiale, typiquement de l'ordre de 5° à 20° , selon le domaine d'énergie considéré.

D'une manière générale, la diffusion élastique augmente fortement avec Z ; elle est d'autant plus probable que l'énergie de l'électron incident est petite.

A12. Les diffusions inélastiques.

Les pertes d'énergie subies par les électrons primaires lors de leur traversée dans la matière sont essentiellement dues à leur interaction avec le cortège électronique des atomes de la cible. Les changements de trajectoires qui accompagnent ces processus inélastiques sont faibles au regard de l'amplitude des déflexions élastiques.

Le terme "diffusion inélastique" recouvre en fait plusieurs processus bien distincts. Des calculs de sections efficaces de certains d'entre eux sont restitués sur la **figure 1** (d'après Shimizu76 ref.[1]), pour l'aluminium. La résultante de tous ces processus est une fonction décroissante de l'énergie. Contrairement aux interactions élastiques, l'efficacité relative des processus inélastiques se trouve favorisée dans le cas de cibles légères (Z petits).

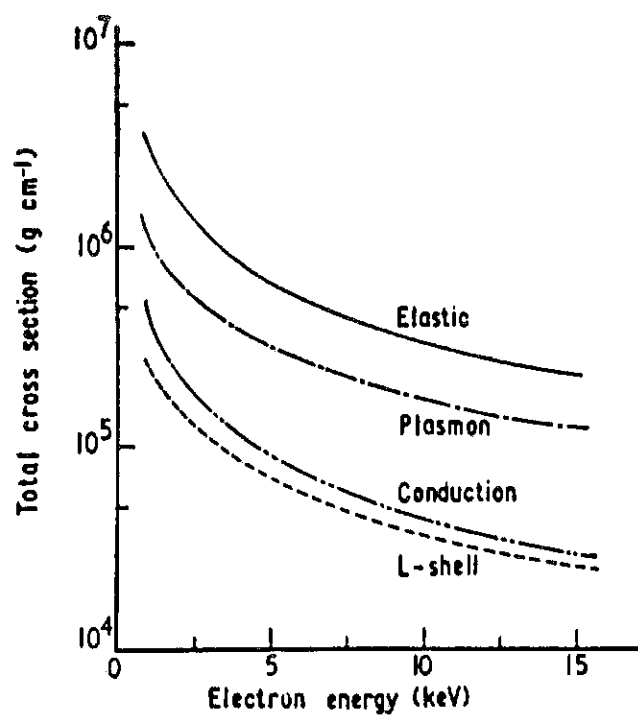


Figure 1: Comportements et ordres de grandeur de quelques sections efficaces d'interaction électron-matière dans le cas de l'aluminium (d'après [1]).

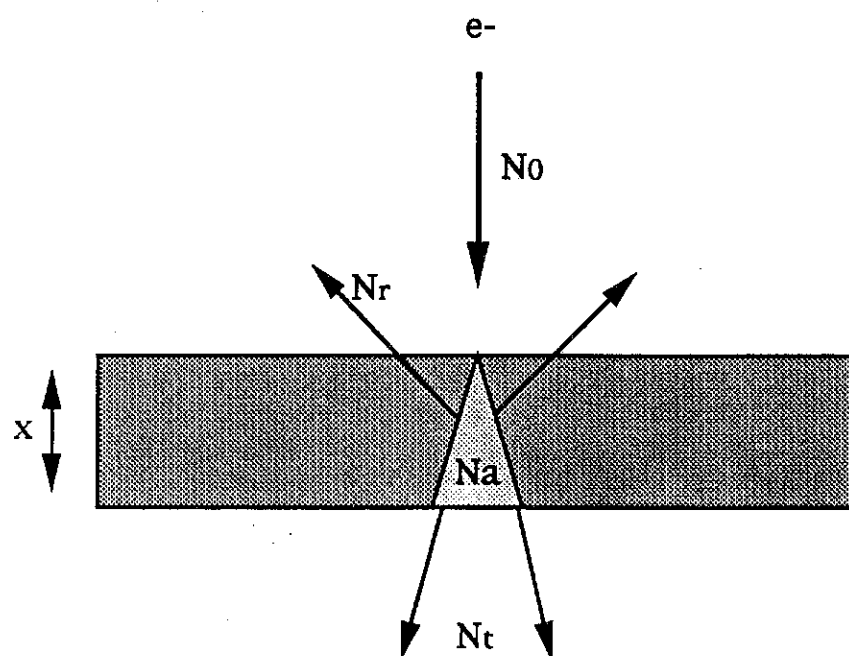


Figure 2: Schéma montrant les fractions du faisceau d'électrons incident étant respectivement arrêtée, transmise et rétrodiffusée lors de l'interaction avec un échantillon d'épaisseur x .

Nous énonçons ici brièvement ceux de ces processus qui jouent un rôle significatif en analyse quantitative. Leur détection peut être utilisée pour extraire des informations sur l'échantillon irradié, qu'il s'agisse de sa morphologie, de sa composition, de sa structure cristalline ou électronique, etc...

1°) *Excitation de plasmon*: le faisceau incident excite le gaz d'électrons libres de la cible. Ce phénomène a une forte probabilité; un plasmon correspond à une perte de quelques eV.

2°) *Emission d'électrons secondaires de basse énergie*: les électrons primaires arrachent au solide des électrons faiblement liés (dans la bande de valence), lesquels reçoivent un excédent énergétique s'échelonnant de 0 à environ 50 eV.

3°) *Ionisation en couches internes*: des électrons du faisceau primaire qui ont une énergie suffisante interagissent avec les atomes du milieu et provoquent l'éjection d'électrons des couches de cœur. La réorganisation du cortège électronique qui suit ces ionisations s'accompagne de l'émission, soit d'électrons Auger, soit de photons X, tous d'énergies caractéristiques de l'espèce ionisée. C'est l'émission X caractéristique qui nous servira de signal spectroscopique pour caractériser nos échantillons. Une description plus détaillée de cette technique et de son principe sera donnée ultérieurement (§IIIA).

4°) *Production de rayonnement de freinage (Bremstrahlung)*: le faisceau incident subit une décélération dans le champ coulombien des atomes; l'énergie ainsi abandonnée rayonne sous la forme de photons X qui se distribuent suivant un spectre continu depuis l'énergie zéro jusqu'à E_0 .

5°) *Excitation de phonons*: une partie de l'énergie incidente est transférée au solide et excite les oscillations du réseau atomique. Il en résulte une augmentation de la température de la cible, qui peut perturber les conditions d'analyse.

A2. Modélisations.

Il existe diverses manières de traiter théoriquement le problème de la pénétration d'un faisceau d'électrons dans un solide. Les approches diffèrent principalement par la façon d'évaluer les sections efficaces de diffusion et par le mode calculatoire utilisé.

A21. Traitement de la diffusion élastique.

Historiquement, les auteurs se sont d'abord intéressés à des domaines d'énergie assez élevées (de 10 keV à plusieurs MeV), car il était très difficile d'avoir accès aux grandeurs expérimentales en-deçà de ces énergies. Dans ces conditions, l'énergie d'interaction entre l'électron primaire (de grande énergie cinétique) et la cible peut être traitée comme une perturbation et la 1^{ère} approximation de Born s'applique. De la donnée du potentiel atomique $V(r)$, il est alors possible de déduire directement la section efficace élastique σ_e , qui est le plus souvent décrite par le modèle de Rutherford "écranté". Par exemple, pour un potentiel du type $V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \exp\left(\frac{r}{R}\right)$, on obtient:

$$\sigma_e = 5.21 \cdot 10^{-21} \frac{Z^2}{E^2} \frac{\pi}{\tau(1-\tau)} \quad (\text{cm}^2) \quad (2)$$

où τ est un paramètre qui tient compte de l'écrantage de la charge du noyau par les électrons périphériques ($0 < \tau < 1$).

La section efficace de Rutherford écrantée est très intéressante d'un point de vue pratique car elle permet des calculs rapides en raison de sa forme analytique simple. Cependant, il est reconnu que cette approximation n'est généralement valable que pour des numéros atomiques Z pas trop élevés et des énergies supérieures au keV. R. Browning et al. [2] montrent que cette relation ne se justifie que pour $E(\text{keV}) Z^{(-4/3)} > 0.1$. (Par exemple: $E = 4 \text{ keV}$ implique $Z < 16$).

Plusieurs solutions ont été envisagées pour tenter de décrire la déflexion élastique à basse énergie. La plus courante consiste simplement à modifier le paramètre d'écran τ pour chaque cas particulier. Une autre solution consiste à modifier le potentiel $V(r)$, en l'ajustant de manière à rendre compte directement des résultats expérimentaux, comme cela a été fait par Kanaya et al. [3].

La solution la plus satisfaisante reste toutefois d'abandonner la première approximation de Born, pour s'attaquer à la résolution exacte de l'équation de Dirac pour le potentiel $V(r)$. On emploie alors la méthode dite des "déphasages" (ou PWM : "partial wave method") qui consiste à intégrer les sections efficaces différentielles élastiques exprimées sous la forme de séries de polynômes de Legendre, en choisissant un potentiel $V(r)$ adapté. Cela a pour conséquence directe de rendre parfois très lourdes les procédures de calcul de diffusion à basse énergie.

A22.Traitement de la diffusion inélastique.

Du fait de la diversité des processus inélastiques mis en jeu lors de l'interaction faisceau-matière et de la difficulté d'obtenir les sections efficaces inélastiques pour chaque cas particulier, on décrit habituellement la perte d'énergie des électrons de manière globale, à l'aide de l'approximation dite du "ralentissement continu" proposée par Bethe [4]:

$$\frac{dE}{dps} = - 78500 \frac{Z}{A E_m} \ln (1.166 E_m / J) \quad (\text{keV}/(\text{g}/\text{cm}^2)) \quad (3)$$

où A est la masse molaire, et E_m désigne l'énergie moyenne d'un électron tout au long de sa trajectoire décrite par l'abscisse curviligne s. J est le "potentiel moyen d'excitation" qui représente la perte d'énergie moyenne par interaction en considérant tous les processus inélastiques ($J \approx 10^2 \text{eV}$).

Cependant, cette approche simplifiée ne va pas sans poser quelques problèmes sérieux, qui limitent son champ d'application. D'une part, le potentiel J n'est pas déterminé avec précision; différentes relations ont été proposées [5,6], qui diffèrent d'autant plus que Z est petit. Par ailleurs, tout comme la section efficace élastique de Rutherford écrantée, l'approximation du ralentissement continu a été établie pour de grandes énergies ($E \gg J$) et devient inadéquate dans le domaine du keV.

Certaines corrections ont été proposées, dans lesquelles l'expression de dE/ds est modifiée (cf. travaux de Love et al.[7] et Raho-Sahib et al.[8]), afin d'adapter le modèle du ralentissement continu au cas où E devient comparable à J.

Les auteurs en sont cependant venus progressivement à abandonner l'approximation continue pour les basses énergies et à développer d'autres formalismes plus descriptifs, afin de tenir compte des interactions réelles. Les interactions inélastiques sont alors divisées en deux groupes distincts:

- d'une part les interactions avec les couches de cœur des atomes, qui sont peu probables, mais qui concernent des échanges d'énergies importants. Les sections efficaces utilisées sont tirées des travaux de Gryzinski [9], qui présentent les avantages d'être des fonctions théoriques explicites facilement incorporables dans les calculs et de couvrir un très large domaine d'énergies tout en s'appliquant à toutes les couches atomiques pour Z quelconque.

- d'autre part les interactions avec le jellium (électrons peu liés et plasmons) qui peuvent être traitées de deux façons:

* soit dans le cadre de la théorie diélectrique où la constante diélectrique ϵ du milieu irradié est reliée à la fonction de perte d'énergie $\text{Im}(-1/\epsilon)$ [10,11].

* soit à l'aide de la fonction de Bethe et en lui soustrayant les pertes discrètes dues aux interactions avec le cœur [12]:

$$(dE/ds)_{\text{jellium}} = (dE/ds)_{\text{Bethe}} - (dE/ds)_{\text{Gryzinski}}$$

A23. Méthodes de calcul.

Les approches théoriques de l'interaction électrons-matière peuvent globalement être scindées en trois catégories:

- Tout d'abord, des modèles simples de diffusion ont été développés dans les années soixante, notamment par Everhart[13] et Archard[14], dans le but de rendre compte du nombre relatif d'électrons rétrodiffusés lors de l'interaction d'un faisceau incident avec une cible massive. Des modèles de diffusion semi-empiriques plus complets ont ensuite été constitués (cf. Vyatskin[15], Cosslett[16], Kanaya et al.[3,17], Niedrig[19]); ils s'attachent à décrire d'autres caractéristiques telles que la transmission des électrons en profondeur ainsi que leur parcours maximal dans les matériaux en fonction de l'énergie incidente.

- Une seconde catégorie de travaux concerne la résolution de l'équation de transport de Boltzmann [10,20]. Selon cette technique, la fonction densité $f(E, \theta, x)$ des électrons d'énergie E se propageant dans la direction θ et situés à une profondeur x est déterminée par résolution numérique itérative de l'équation de Boltzmann, équation qui comprend un terme de propagation, un terme élastique, et un terme inélastique. Bindi et al.[10] ont montré comment il était possible d'introduire certaines des sections efficaces décrites précédemment au sein de ces termes.

- La dernière méthode est la plus utilisée. Elle consiste à employer un algorithme de Monte-Carlo [20-24] pour simuler les trajectoires électroniques au sein de la cible. La méthode de Monte-Carlo consiste à suivre pas à pas l'histoire de chaque particule incidente, en sélectionnant aléatoirement et pour chaque étape le type d'interaction se produisant. Selon les conditions, les différents modèles permettant de décrire les processus élémentaires rapportés au paragraphe précédent peuvent être utilisés. Une unique trajectoire, même si elle est décrite complètement, n'est pas représentative de l'interaction faisceau-cible; il faut calculer de l'ordre de 10^4 trajectoires pour obtenir une statistique suffisante (1%). La situation est encore plus critique à basse énergie, puisque non seulement les modèles élémentaires utilisables sont les plus lourds (méthode des déphasages, pertes d'énergie discrètes, cf. § précédents), mais de surcroît le faible libre parcours moyen des électrons augmente le nombre d'interactions à prendre en compte pour décrire l'ensemble de leurs trajectoires.

B. REVUE ET INTERPRÉTATIONS DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. DÉFINITIONS DES OBSERVABLES.

Lorsqu'un faisceau de N_0 électrons incidents interagit avec un échantillon solide d'épaisseur x , une partie $N_a(x)$ des électrons est arrêtée au sein de la cible, $N_t(x)$ sont transmis au-delà de l'échantillon dans le demi-espace vide lui succédant, et $N_r(x)$ sont rétrodiffusés dans le demi-espace d'incidence (cf. figure 2).

D'un point de vue expérimental, il est utile de définir les quantités $\eta_a(x)$, $\eta_t(x)$, et $\eta_r(x)$ correspondant aux fractions du faisceau incident qui sont respectivement arrêtée, transmise, et rétrodiffusée par l'échantillon:

$$\eta_i(x) = \frac{N_i(x)}{N_0}, \text{ avec } \sum_{i=a, t, r} \eta_i(x) = 1 \quad (4)$$

D'après cette relation de conservation, la donnée de deux de ces quantités suffit à déterminer la troisième. Dans le présent travail, nous n'utiliserons, pour caractériser nos situations physiques, que les quantités qui donnent lieu à un signal électronique, à savoir les observables η_t , appelée taux de transmission, et η_r , appelée coefficient de rétrodiffusion.

Outre les résultats obtenus dans la littérature concernant ces observables, nous rendons compte dans ce paragraphe des expériences qui ont été menées afin de déterminer les fonctions de distribution énergétique $g(E, x)$, et angulaire $g(\theta, x)$, associées à chacune des deux catégories d'électrons, transmis et rétrodiffusés.

B1. Transmission.

Depuis le début des années soixante, la transmission d'électrons à travers des films solides dans le domaine du keV et au-delà a donné lieu à de nombreuses études expérimentales, vu l'intérêt des informations que celles-ci pouvaient apporter sur les processus de diffusion mis en jeu lors de l'interaction faisceau-matière.

C'est dans le domaine des hautes énergies ($E_0 > 10$ keV) que les données sont les plus abondantes. Parmi les plus significatives, il faut signaler les résultats de Vyatskin et al.[15] sur les taux de transmission à travers divers solides, ceux de Cosslett et al.[16], qui comprennent de surcroît des informations quantitatives et qualitatives sur les distributions énergétiques et angulaires des électrons transmis; enfin, signalons les travaux très systématiques de Soum et al.[25], analogues à ceux de Cosslett et al., mais obtenus pour des énergies encore plus élevées ($E_0 > 50$ keV).

Certains auteurs ont examiné plus expressément le cas de la transmission à basse énergie. Outre les travaux précurseurs de Kanter[26] et de Makhov[27], les résultats les plus intéressants ont été rapportés par Vyatskin et al.[15,28], ainsi que par Fitting [29]; ce dernier a proposé un formalisme général pour décrire $\eta_t(E_0, x)$ de manière unifiée. A noter enfin les expériences menées par Lantéri et al.[30-32], qui concernent les distributions énergétiques transmises et la diffusion angulaire à basse énergie ($1 \leq E_0 \leq 3$ keV) par des lames minces d'aluminium, de cuivre et d'argent.

Les dispositifs expérimentaux utilisés pour effectuer les analyses à la fois en nombre, en énergie et en angle du faisceau transmis varient selon les auteurs, ce qui n'est d'ailleurs pas sans poser quelques problèmes sérieux, comme nous le verrons ultérieurement. De manière générale, il s'agit:

- soit d'un prisme électrostatique [16,33], qui sélectionne l'énergie des électrons via leur trajectoire dans l'analyseur courbe en fonction du champ statique qui y est appliqué et dont l'ouverture peut être déplacée de manière à balayer tout le demi-espace de transmission (cf.**figure 3**).

- soit d'un analyseur sphérique à potentiel retardateur [26,29,30], lequel est constitué d'une chambre sphérique au centre de laquelle est placé l'échantillon. Un système de grilles concentriques entre lesquelles on applique un potentiel retardateur permet de sélectionner les électrons qui ont une énergie supérieure à ce potentiel. L'analyse en angle s'effectue en activant sélectivement certaines zones de l'analyseur sphérique (cf.**figure 4**).

B11. Taux de transmission.

Makhov [27] a mesuré les taux de transmission pour des films de Al, Si, Cu, Ge, Bi et Al₂O₃, et pour des énergies comprises entre 1 et 27 keV. Il a établi que les courbes de transmission $\eta_t(x)$ pouvaient être représentées par des fonctions de types exponentielles telles que:

$$\eta_t(x) = \exp \left[- \left(\frac{x}{X_0} \right)^{p_0} \right] \quad (5)$$

p_0 est un paramètre qui dépend du matériau traversé, et X_0 une caractéristique de ce même matériau, fonction de l'énergie incidente E_0 . D'après cette dernière relation, X_0 correspond à l'épaisseur x de matériau pour laquelle $\eta_t=1/e$. La quantité x/X_0 est appelée "épaisseur réduite" et permet, pour p_0 fixé, de donner à la représentation (5) un caractère universel au regard de la transmission. Des courbes de transmission $\eta_t(x/X_0)$ ajustant les mesures faites par Makhov pour Al ($p_0=2$) et Bi ($p_0=1$) sont présentées sur la **figure 5**. L'interprétation du comportement de ces courbes sera abordée ultérieurement

Fitting[29], et Soum et al.[25] ont également employé le formalisme utilisé par Makhov. Ils ont vérifié sa validité pour des gammes d'énergies plus vastes ($0.5 \text{ keV} < E_0 < \text{MeV}$), tout en affinant la détermination des paramètres X_0 et p_0 . Fitting a notamment rendu compte d'une dépendance de p_0 avec E_0 . La **figure 6** (d'après[29]) montre les variations de p_0 avec l'énergie incidente et le matériau traversé.

B111. Interprétation des courbes de transmission.

Pour discuter de l'interprétation du paramètre de transmission p_0 , il peut être intéressant de rapprocher la relation (5) de celle décrivant l'affaiblissement d'un rayonnement monochromatique d'énergie $h\nu < 10 \text{ keV}$ se propageant dans un milieu homogène :

$$\frac{I}{I_0} = \exp (- \mu_{at} x) \quad (6)$$

μ_{at} est une grandeur dépendant à la fois du milieu et de l'énergie des photons incidents en x . Puisque, dans ce domaine d'énergie, les photons sont soit diffusés élastiquement, soit absorbés en une seule interaction, leur énergie est constante tout au long des chemins d'interaction, et μ_{at} est indépendant de x .

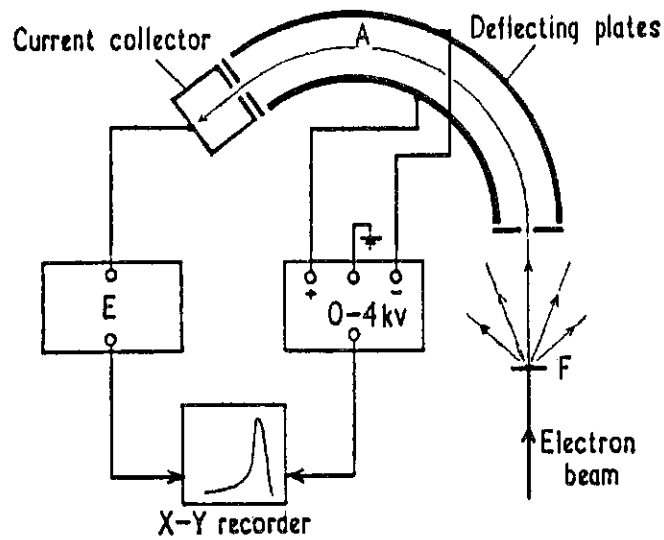


Figure 3: Analyseur électrostatique utilisé pour mesurer la distribution en énergie des électrons transmis à travers un film F: A, plaques chargées; E, électromètre (d'après [16]).

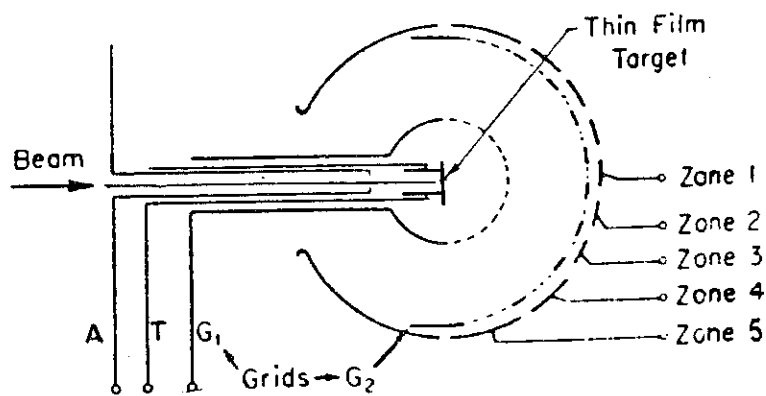


Figure 4: Analyseur sphérique à potentiel retrardateur utilisé pour mesurer la distribution en énergie des électrons transmis dans diverses zones angulaires (d'après [26]).

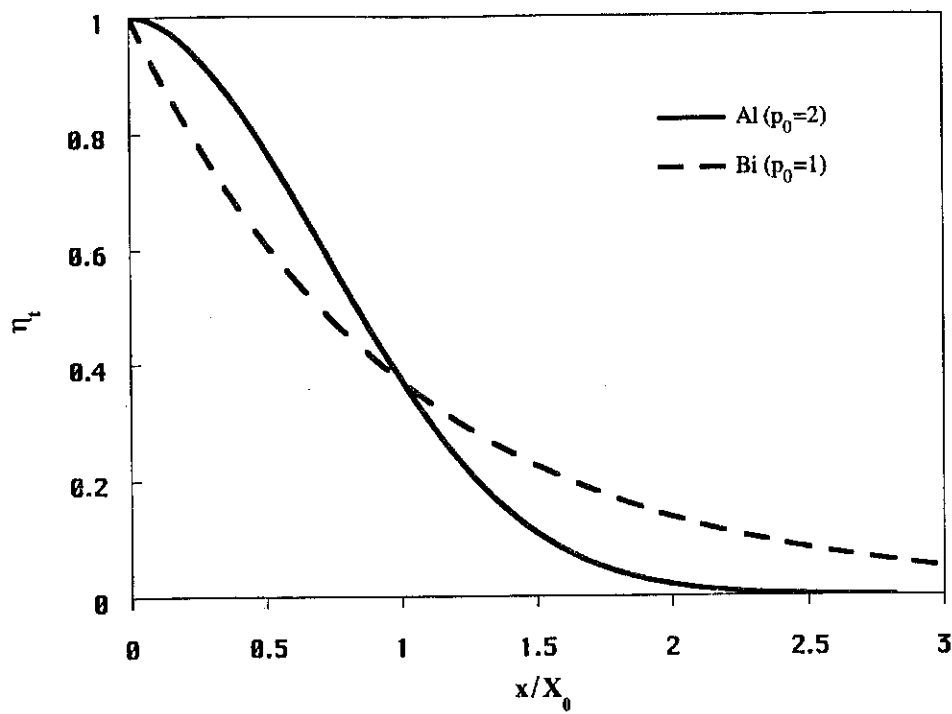


Figure 5: Taux de transmission à travers des films d'Al et de Bi calculés à l'aide de la formule (5), en fonction de l'épaisseur réduite x/X_0 .

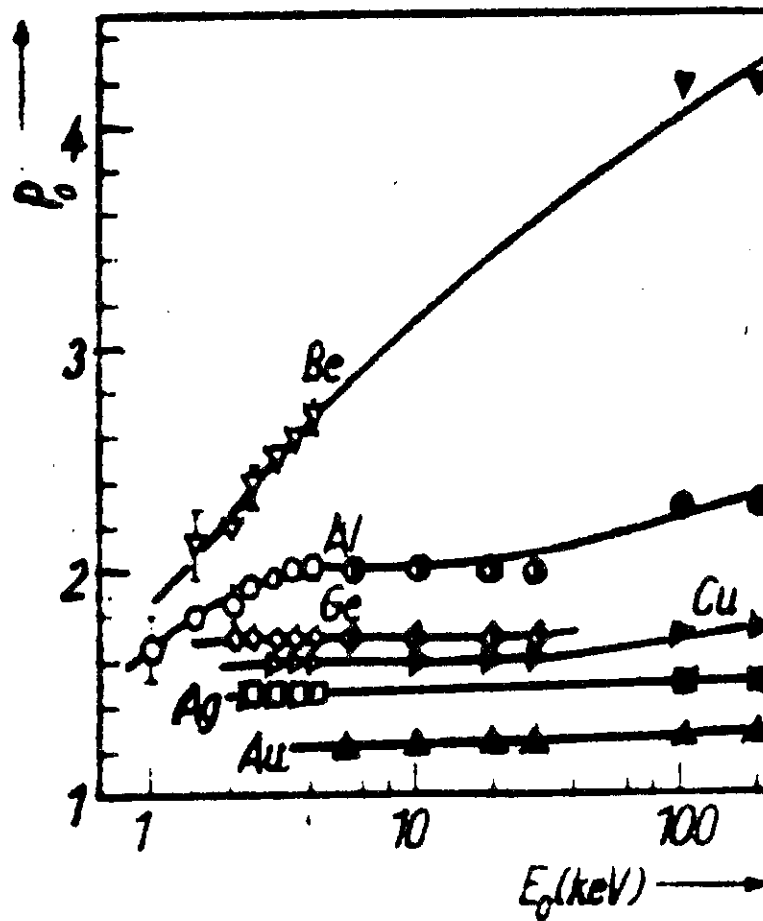


Figure 6: Variations du paramètre de transmission p_0 en fonction de l'énergie incidente E_0 , pour divers matériaux Z (d'après [29]).

Ecrivons alors (5) sous une forme analogue à (6); il vient :

$$\eta_t = \exp (- \mu_{at} x) \quad (7)$$

avec
$$\mu_{at} = \frac{1}{x} \left(\frac{x}{X_0} \right)^{p_0} \quad (8)$$

μ_{at} dépend cette fois de x . Cela traduit l'influence des processus inélastiques, qui rendent les conditions d'interaction variables selon la profondeur, du fait de la perte graduelle d'énergie subie par les électrons. La dépendance de μ_{at} avec x s'accroît avec p_0 . Elle est nulle pour $p_0=1$; on retrouve alors le cas d'interactions purement élastiques décrit par (6). On voit donc que l'interprétation physique de p_0 passe par les rapports d'efficacité des processus inélastiques et élastiques dans le matériau.

Ainsi, à l'aide des considérations déjà émises aux §A1, il est possible d'expliquer qualitativement les tendances observées sur la **figure 6**. Lorsque Z augmente, p_0 tend vers 1 du fait de la plus forte participation des noyaux atomiques à la diffusion (processus élastiques). Au contraire la diffusion à petit Z se caractérise par des p_0 plus élevés, du fait de l'augmentation relative des contributions inélastiques. La nette diminution de p_0 , observée pour les éléments légers quand E_0 décroît, traduit le fait que la section efficace élastique augmente dans ces cas plus rapidement que celle des processus inélastiques.

L'interprétation des courbes de transmission (cf.figure 5) n'est pas immédiate. D'après la relation (4), la décroissance de η_t peut être attribuée soit au fait que les électrons sont stoppés dans l'épaisseur réduite x/X_0 , soit au fait qu'ils sont rétrodiffusés. Or, pour x/X_0 proche de zéro, les courbes de transmission à travers Al et Bi diffèrent déjà fortement. Dans ce domaine d'épaisseurs réduites faibles, les électrons ont une très forte probabilité de posséder encore une énergie proche de E_0 (puisque le nombre d'interactions est faible et que le potentiel moyen d'interaction J est petit par rapport à E_0). C'est donc la probabilité de rétrodiffusion η_r qui explique cette différence; η_r augmente fortement avec Z .

Pour des épaisseurs réduites plus grandes, les électrons sont fortement ralentis, de sorte qu'ils ont des énergies comparables à J et sont arrêtés dans le matériau. Ce ralentissement, dû aux interactions inélastiques, est d'autant plus important que Z est petit, ce qui a pour conséquence de faire passer la transmission dans Al au-dessous de celle de Bi pour $x/X_0 > 1$.

B112. Parcours projeté des électrons.

D'après la relation (5), on peut aisément obtenir, en fonction de X_0 et p_0 , l'épaisseur $x=R\eta$ pour laquelle le taux de transmission a une valeur fixée $\eta_t=\eta$:

$$R_\eta = X_0 |\ln \eta|^{1/p_0} \quad (9)$$

Le parcours projeté maximal des électrons, $R(\eta=0)$, correspondant à une atténuation complète du faisceau, n'est pas définissable expérimentalement car le zéro de transmission dépend largement de la précision des mesures. A cet égard, la relation (9) donne $R(\eta=0)=\infty$ et n'est donc pas utilisable. C'est pourquoi il est préférable de définir, à l'instar de Fitting [29], un "parcours pratique" des électrons, dénoté R_p , qui correspond à une atténuation de 99% du faisceau incident. Comme la plupart des expériences traitant de la transmission atteignent 1% de précision, il sera possible d'en comparer les différents résultats.

D'après (9), il vient:

$$R_p = R_{0.01} = (4.605)^{1/p_0} X_0 \quad (10)$$

Il existe dans la littérature de nombreuses déterminations expérimentales de R_η [15,25,27,29,30,32], pour différentes valeurs de η , Z , et E_0 . Elles prennent généralement la forme:

$$R_\eta = C_\eta E_0^n \quad (11)$$

n est un paramètre qui dépend essentiellement du domaine d'énergie considéré; C_η dépend en plus du matériau cible.

B12. Distribution en énergie des électrons transmis.

En diminuant pas à pas le potentiel retardateur E_1 de l'analyseur sphérique collectant les électrons (cf.figure 4), depuis $E_1=E_0$ jusque $E_1=E_{1\min}$, il est possible de mesurer à chaque étape les "taux de transmission partiels" $\eta_t(E \geq E_1, x)$, c'est-à-dire la quantité d'électrons transmis ayant une énergie supérieure à E_1 lors de leur sortie de

l'échantillon. Cette quantité est reliée à la fonction de distribution en énergie $g_t(E_0, E, x)$ des électrons transmis à travers l'épaisseur x , comme suit:

$$\eta_t(E_0, E \geq E_1, x) = \int_{E_1}^{E_0} g_t(E_0, E, x) dE \quad (12)$$

Par dérivation de (12), on peut donc obtenir les distributions énergétiques expérimentales :

$$g_t(E_0, E_1, x) = - \frac{d}{dE_1} \eta_t(E_0, E \geq E_1, x) \quad (13)$$

Les résultats expérimentaux concernant les distributions énergétiques transmises sont peu nombreux, du fait des difficultés inhérentes à leur acquisition, et sont donc loin de couvrir l'ensemble des conditions physiques susceptibles de nous intéresser. Une voie a néanmoins été ouverte par Kanter d'abord [26], puis par Fitting [29], lorsque ces auteurs ont montré qu'en choisissant des variables adéquates pour décrire les distributions, il est possible de rendre compte des données expérimentales de manière unifiée. D'après Fitting, si l'on représente ces distributions par des fonctions à la fois de "l'énergie réduite" $\epsilon = E/E_0$, et de l'épaisseur réduite x/X_0 (ou x/R_p ce qui est équivalent d'après la relation (10)), il devient possible de normaliser ces distributions qui ne dépendent alors que du paramètre de transmission p_0 . En d'autres termes, pour des x/X_0 et p_0 identiques, les distributions énergétiques expérimentales $g_t(\epsilon)$ sont égales, quels que soient l'énergie incidente E_0 et le matériau (Z, ρ).

B121. Caractéristiques des distributions.

Des distributions énergétiques transmises obtenues expérimentalement par Fitting [29], pour une lame d'aluminium de 220Å irradiée par des faisceaux électroniques d'énergies $0.8 \leq E_0 \leq 4$ keV, sont consignées **figure 7**. Comme on pouvait s'y attendre, les distributions s'élargissent à mesure que l'épaisseur réduite augmente. Cependant, malgré le ralentissement global des électrons, on constate qu'une partie non négligeable d'entre eux conserve une énergie proche de E_0 , même aux grandes valeurs de x/X_0 .

L'influence du matériau traversé est visible sur la **figure 8**, où sont rapportés les résultats de Fitting [29] concernant l'énergie réduite la plus probable ϵ_p (repérée au sommet de la distribution $g_t(\epsilon)$), et l'énergie réduite moyenne ϵ_m , pour divers éléments. Pour une même épaisseur réduite x/R_p , l'état énergétique du faisceau est régi par p_0 , lequel varie fortement avec Z (cf. §B11). Dans les éléments lourds (p_0 petit) la diffusion élastique est importante et les pertes d'énergie sont moindres que dans les éléments

légers, de sorte que les distributions g_i s'étalent davantage vers les grandes énergies réduites ($\epsilon \approx 1$). On constate que même pour des épaisseurs réduites aussi importantes que $x/R_p \approx 1$ (soit $\eta_i \approx 1\%$), les électrons conservent une énergie appréciable ($\epsilon_m \approx 20\%$).

L'énergie incidente est généralement très grande par rapport aux pertes d'énergie discrètes et le nombre de chocs intervenant dans l'échantillon avant la détection du faisceau transmis est relativement grand. De ce fait, les spectres électroniques expérimentaux sont le plus souvent continus et ne présentent pas de structures discernables. En spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS), par contre, les conditions expérimentales et la résolution spectrale sont telles que l'on peut détecter ces structures. A basse énergie, par exemple, certains auteurs ont mis en évidence des effets fins associés aux pertes d'énergie de plasmons; citons par exemple Ishigure[34] dans 200Å d'aluminium à 3 keV, ou Jacob (cité dans [35]) dans des films de carbone de 80 et 230Å entre 0.4 et 1.6 keV. Ces derniers résultats sont présentés **figure 9**. Outre ces structures, situées sur le front avant du pic de ralentissement, ces spectres révèlent la présence d'importants pics élastiques ($E=E_0$), qui indique que dans ce domaine d'énergie, le libre parcours moyen inélastique λ_i n'est pas négligeable au regard de l'épaisseur traversée.

B122. Sources d'erreurs dans les mesures.

La détermination des distributions énergétiques expérimentales est délicate et souvent entachée d'erreurs importantes. On distingue les erreurs dues à l'imprécision dans la caractérisation de l'échantillon, c'est-à-dire concernant son épaisseur et sa densité, de celles occasionnées par le dispositif de mesure, notamment lors des interactions des électrons avec les électrodes assurant la sélection en énergie.

Le premier type d'erreur est particulièrement sensible à basse énergie, puisqu'il faut alors réaliser des films d'épaisseurs très faibles (jusque 100 Å, voire moins). Les modifications physico-chimiques et les contraintes mécaniques qui accompagnent la préparation de ces films limitent fortement la fiabilité et la reproductibilité des mesures. Ces problèmes ont été soulignés notamment par Bindi et al. [36]. Fitting [37] a mentionné l'influence de ces facteurs sur sa détermination des parcours pratiques R_p . C'est ainsi que R_p à 1 keV dans Al est estimé à 406Å par Fitting, alors que Rostaing et al. [30] donnent pour cette même grandeur la valeur 270Å, soit environ 40% d'écart.

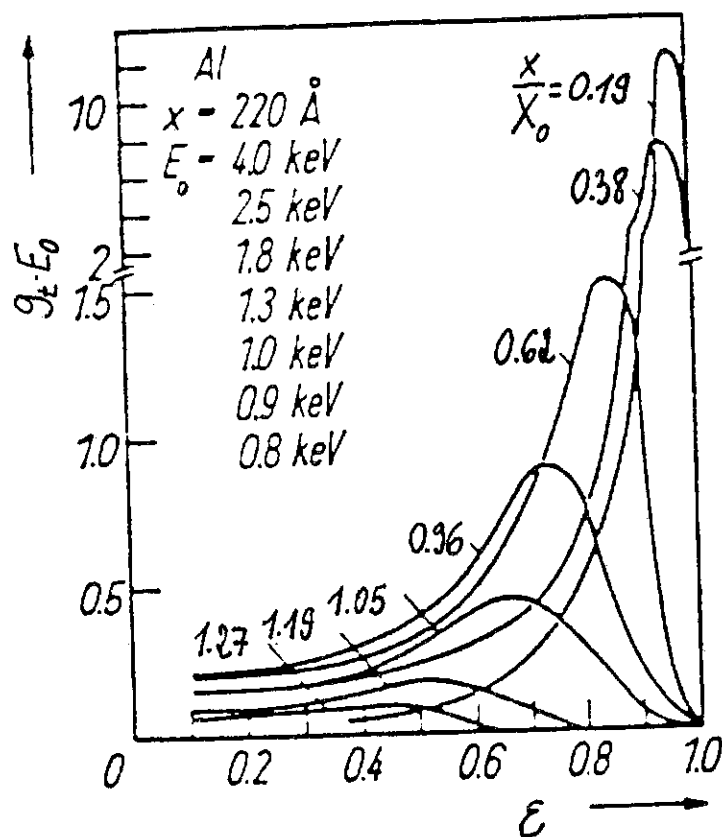


Figure 7: Distributions en énergie $g_t(\epsilon)E_0 = -d\eta_t/d\epsilon$ d'électrons transmis à travers une lame d'Al de 220 Å d'épaisseur, pour diverses énergies incidentes E_0 (d'après [29]).

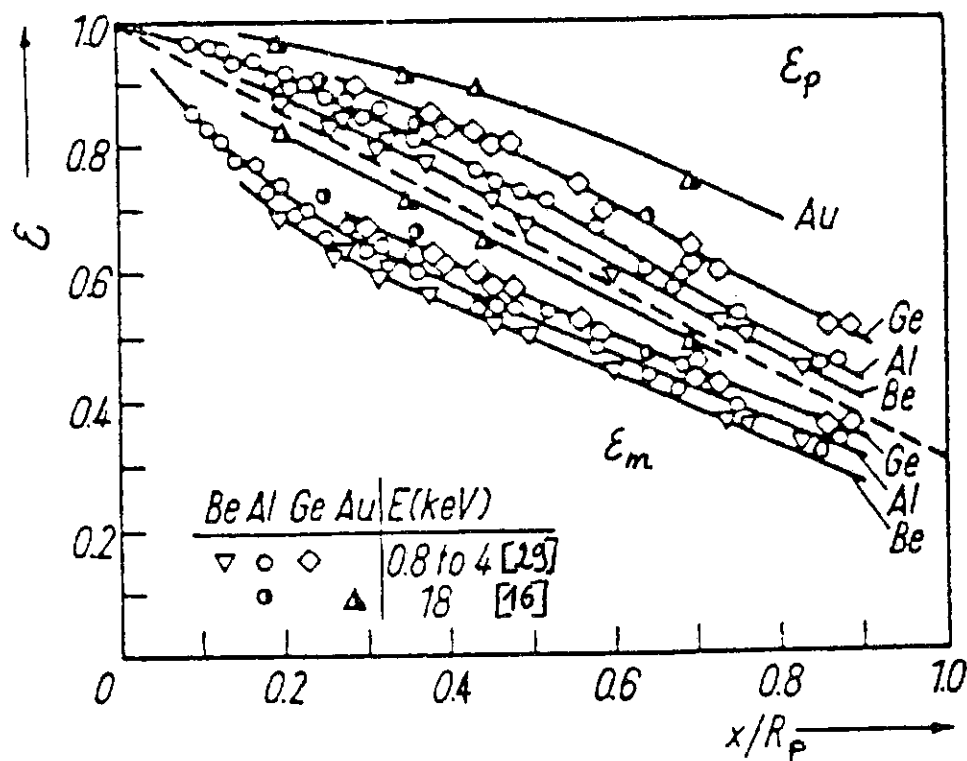


Figure 8: Energies réduites moyennes ϵ_m et les plus probables ϵ_p des électrons transmis à travers des lames de divers matériaux Z , en fonction de l'épaisseur réduite x/R_p (d'après [29]).

La comparaison entre les travaux de Fitting et ceux de Rostaing et al., dont les domaines d'étude se recouvrent à basse énergie, révèle aussi des écarts notables pour ce qui concerne les distributions en énergie g_t . C'est ainsi que l'énergie moyenne des électrons transmis est systématiquement plus faible chez Rostaing [36], les pics de transmission y sont nettement plus étalés que chez Fitting et leurs largeurs à mi-hauteur peuvent être jusqu'à deux fois plus grandes (cf.[30]).

Ces différences importantes peuvent aussi provenir des disparités qui existent entre les différents dispositifs de mesure utilisés. A titre d'exemple, les distributions énergétiques transmises à travers des films d'aluminium obtenues par Cosslett et al. d'une part ([16], $E_0=18$ keV), et Reimer et al. d'autre part ([33], $E_0=20$ keV), sont exposées sur les **figures 10 a et b**. Bien que les conditions initiales (E_0 , ρx , Z) soient tout à fait comparables, les résultats diffèrent nettement, les distributions g_t étant bien plus resserrées vers les hautes énergies chez Reimer que chez Cosslett (N.B: les échelles en abscisses diffèrent sur les deux figures). Les erreurs sur la détermination des épaisseurs des films ne peuvent expliquer de tels écarts. Reimer a montré que la présence sur les spectres de Cosslett de larges queues à l'arrière des pics de transmission était imputable à des électrons subissant des chocs inélastiques avec les électrodes compactes de l'analyseur avant d'être collectés. Il a pour sa part réussi à minimiser cet effet en utilisant des électrodes non compactes, constituées de fils fins et parallèles. De manière générale, l'étalement relatif des pics de distribution (et donc la tendance des électrons détectés à être plus énergétiques) pourra être considérée comme un critère de qualité des mesures, puisqu'elle est l'indice de perturbations moindres.

B13. Distribution angulaire et facteur d'accroissement du trajet moyen des électrons transmis.

A titre d'illustration, la **figure 11** montre des résultats de simulations de Monte-Carlo [38] concernant les trajectoires de 50 électrons d'énergies incidentes décroissantes dans une lame de 100\AA d'or. On constate une dispersion latérale du faisceau, d'autant plus importante que l'énergie est faible. Cette observation est cohérente avec le fait que la section efficace élastique augmente lorsque E_0 diminue.

On peut accéder à la répartition angulaire des électrons transmis en balayant avec un détecteur le demi-espace $\{\Delta\theta=\pi/2, \Delta\Phi=2\pi\}$ centré sur l'élément de surface d'où émerge le faisceau transmis (cf. **figure 12**). Si $d\Omega$ désigne l'angle solide d'ouverture du détecteur, celui-ci enregistrera dans la direction θ le signal:

$$d^2\eta_t(\theta) = G_t(\theta) d\Omega = G_t(\theta) \sin\theta d\theta d\Phi \quad (14)$$

où $G_t(\theta)$ est la proportion des électrons diffusés par unité d'angle solide. Après intégration sur Φ , on définit la fonction de distribution angulaire $g_t(\theta)$ des électrons transmis:

$$g_t(\theta) = d\eta_t/d\theta = 2\pi G_t(\theta) \sin\theta \quad (15)$$

qui détermine la proportion d'électrons transmis entre les surfaces des cônes θ et $\theta+d\theta$.

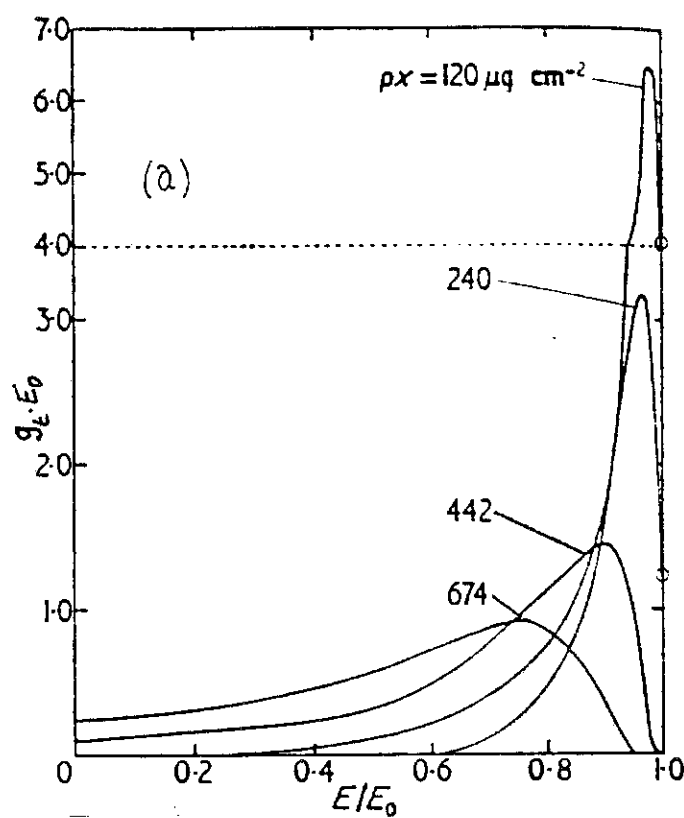
Pour représenter les répartitions angulaires, on utilise souvent la fonction de répartition normalisée:

$$T_N(\theta) = G_t(\theta) / G_t(0) \quad (16)$$

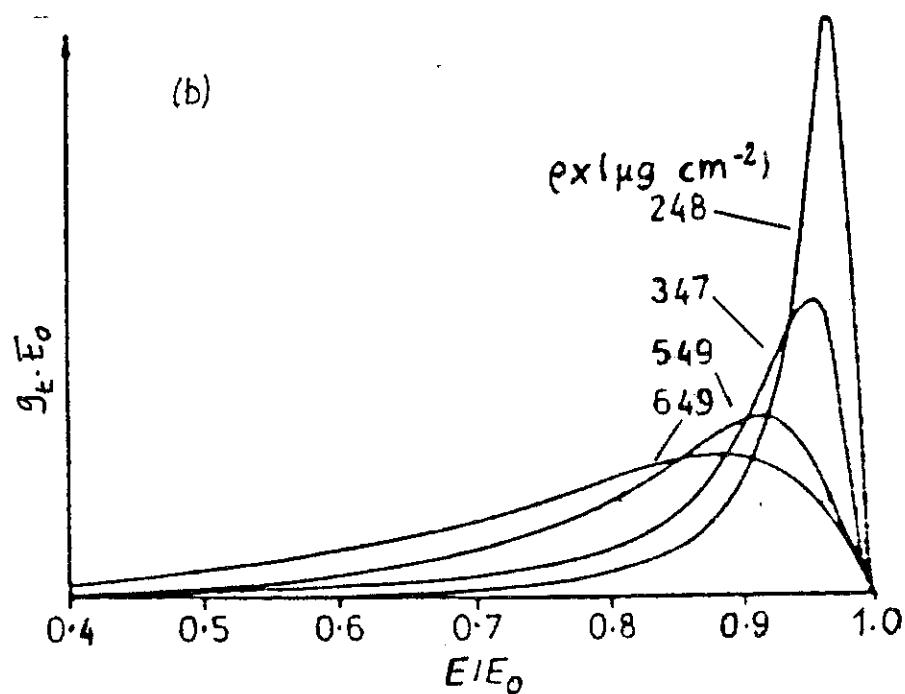
Toutes ces quantités dépendent de la nature de l'échantillon (Z , ρ), de son épaisseur x et de l'énergie incidente E_0 .

A titre d'illustrations, nous présentons sur les **figures 13 et 14** les fonctions de répartition $T_N(\theta, x)$, ainsi que certaines des distributions $g_t(\theta, x)$ qui leur sont associées, obtenues par Soum et al.[25] pour des lames d'aluminium sous un faisceau de 3 MeV. Bien qu'il ne s'agisse pas du domaine d'énergie qui nous intéresse, ces courbes sont utiles car les mêmes comportements sont observés à basse énergie. Lorsque l'épaisseur augmente, on remarque un étalement de $T_N(\theta, x)$, c'est-à-dire que, pour une direction fixée, la proportion d'électrons diffusés croît. Au-delà d'une certaine épaisseur x_D , appelée épaisseur de diffusion complète, $T_N(\theta, x)$ garde la même forme, proche de $\cos^2(\theta)$; il y a saturation. Dans le même temps, les distributions $g_t(\theta, x)$ s'applatissent et l'angle le plus probable de diffusion θ_p (repéré au sommet de g_t) tend vers une valeur constante proche de 35° , caractéristique d'une répartition en $\cos^2(\theta)$.

Nous avons vu que lorsque E_0 diminue, les mécanismes de diffusion changent de manière notable (cf.§IIA,B). Du point de vue angulaire, cela se traduit par des changements dans la fonction de répartition $T_N(\theta)$ qui tend à saturer selon une loi en $\cos^t(\theta)$, où t se rapproche de 1 aux plus petites énergies. La **figure 15**, d'après Lantéri et al.[31], illustre cette tendance. Parallèlement, θ_p sature à environ $\theta_{\max}=40^\circ$ pour $E_0 \approx 10$ keV [16], puis s'approche de $\theta_{\max}=45^\circ$ pour des énergie de l'ordre du keV [26]. Cette dernière valeur est caractéristique d'une répartition en cosinus. Sur les **figures 16 a, b, c et d** sont reportés les résultats obtenus par Cosslett et al. [16] pour θ_p à diverses énergies incidentes et pour divers matériaux, en fonction de l'épaisseur massique ρx . On remarque que la dépendance de θ_p avec Z diminue lorsque E_0 décroît, pour disparaître même à 5 keV.



Figures 10: Distributions en énergie d'électrons transmis à travers des lames d'Al: (a) $E_0=18 \text{ keV}$, d'après [16]; (b) $E_0=20 \text{ keV}$, d'après [33].



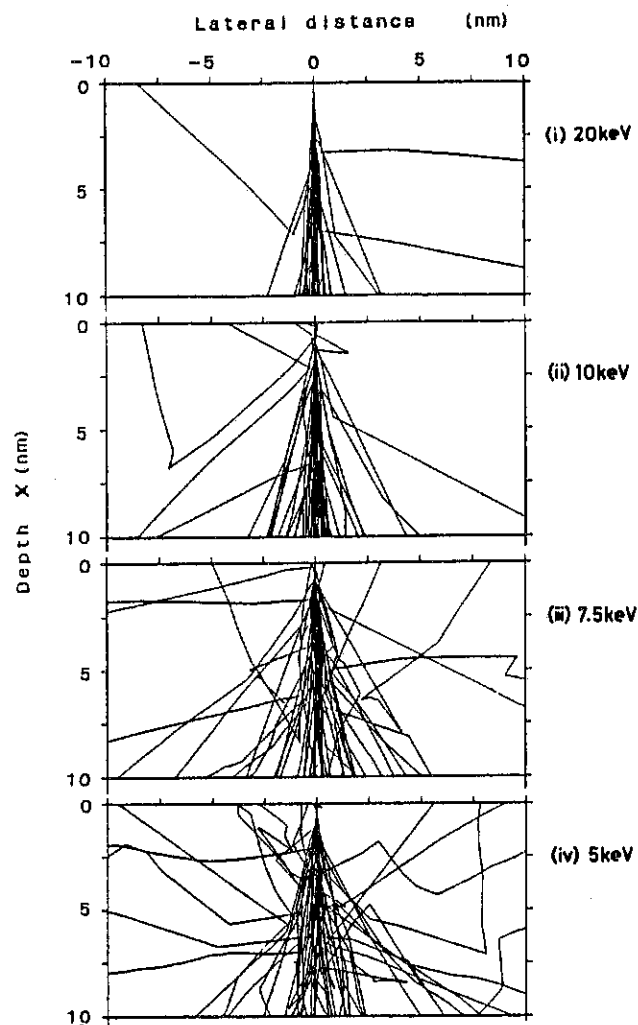


Figure 11: Simulations de Monte-Carlo montrant les trajectoires de 50 électrons dans une lame d'or de 100Å d'épaisseur, pour diverses énergies incidentes (d'après [38]).

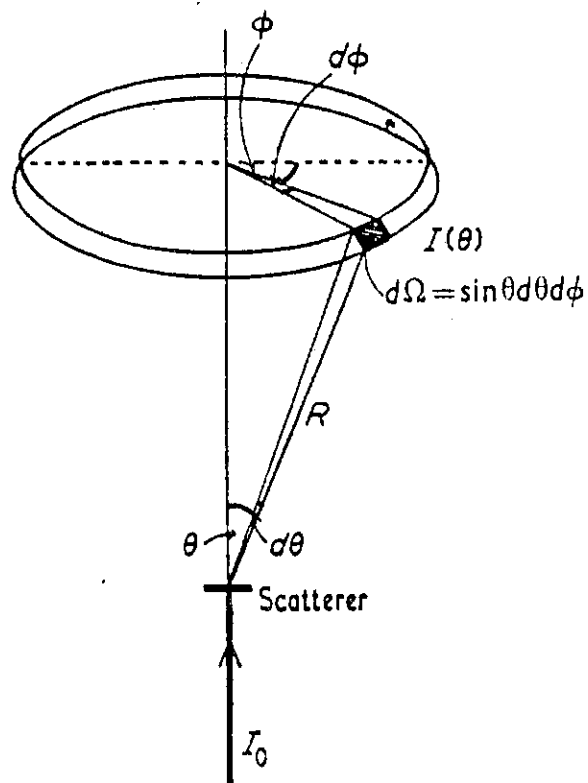


Figure 12: Définition des variables angulaires pour la transmission.

Figure 13: Fonctions de répartition angulaires $T_N(\theta)$ à haute énergie pour des lames d'Al de diverses épaisseurs; $E_0=3$ MeV (d'après [25]).

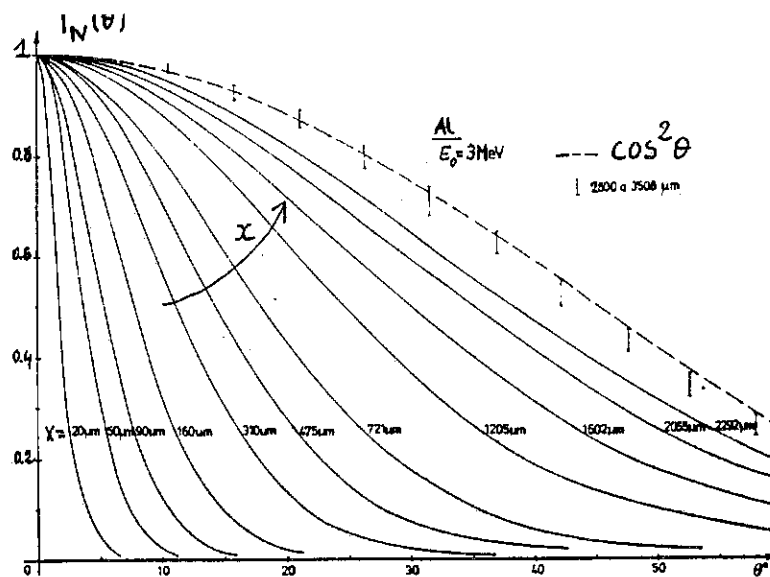


Figure 14: Distributions angulaires $g_t(\theta)$ à haute énergie pour des lames d'Al de diverses épaisseurs; $E_0=3$ MeV (d'après [25]).

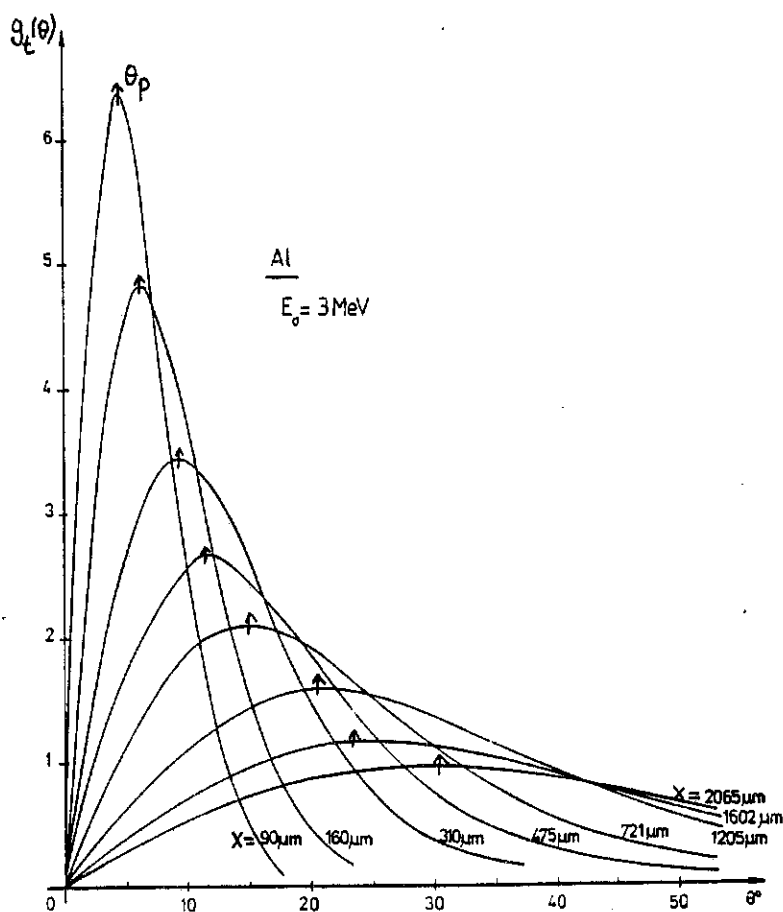
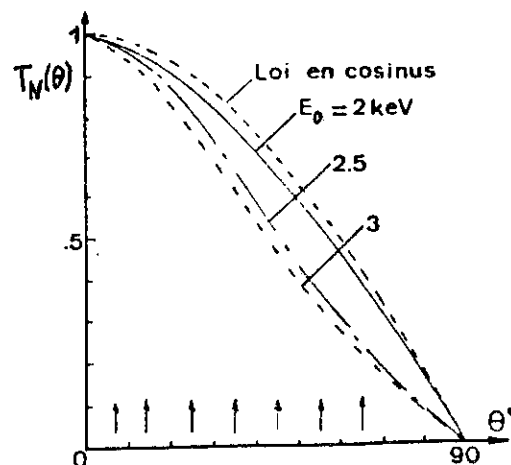
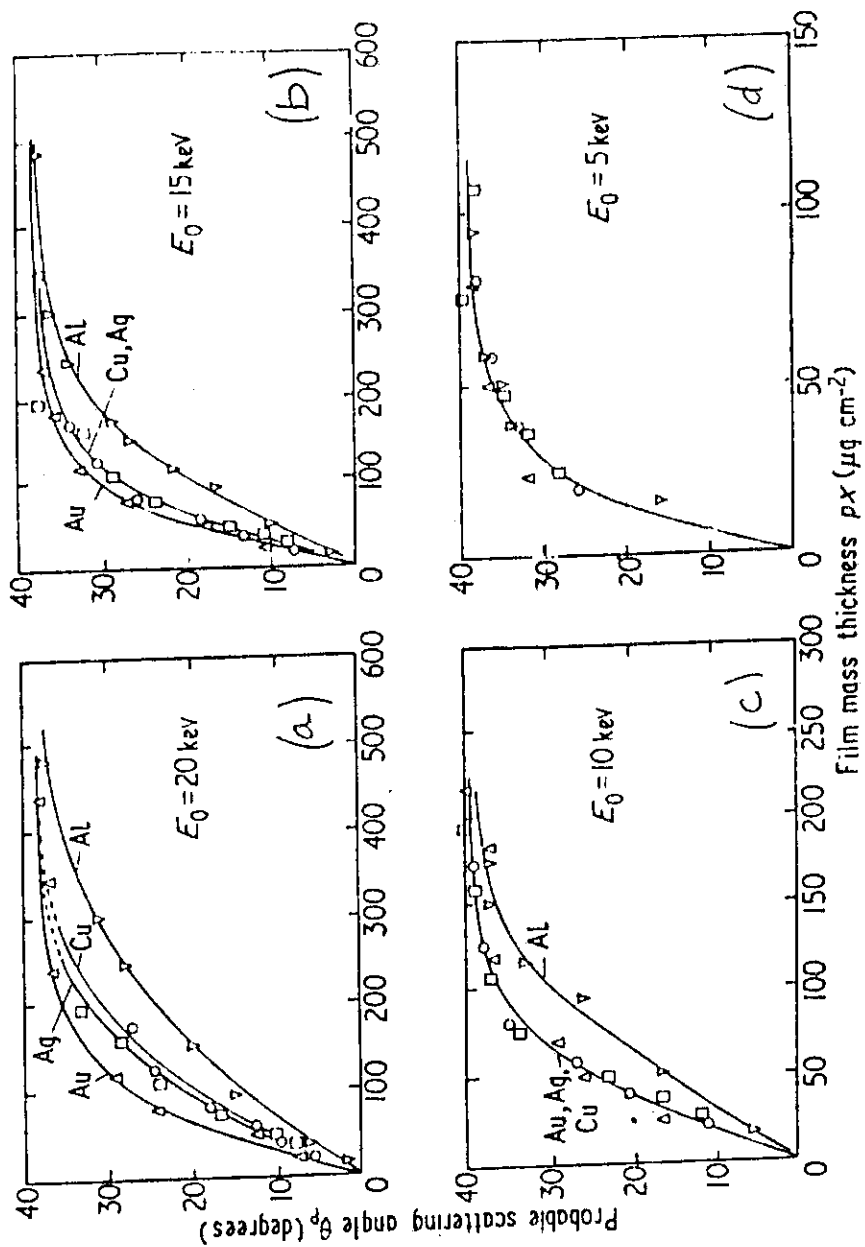


Figure 15: Illustration de la loi de saturation $T_N(\theta) \approx \cos(\theta)$ à basse énergie pour une lame d'Al; $x=785 \text{ \AA}$ (d'après [31]).





Figures 16: Variations de l'angle de diffusion le plus probable θ_p des électrons transmis à travers des lames minces d'épaisseurs massiques croissantes, pour divers matériaux (Al, Cu, Ag et Au) et diverses énergies incidentes (d'après [16]).

Considérons un électron traversant une épaisseur dx de matériau après avoir été diffusé dans ce matériau et y avoir été défléchi selon une direction θ . Le trajet de cet électron sera alors $dy=dx/\cos\theta$.

On définit le facteur d'accroissement moyen du trajet des électrons d'un faisceau transmis à l'épaisseur x de la manière suivante:

$$\left\langle \frac{dy}{dx} \right\rangle_t = \left\langle \frac{1}{\cos \theta} \right\rangle = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{g_t(\theta, x)}{\cos \theta} d\theta}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} g_t(\theta, x) d\theta} \quad (17)$$

A saturation, c'est-à-dire lorsque $x > x_D$, ce facteur d'accroissement est compris entre $3/2$ et 2 ; ces deux limites correspondent respectivement à des distributions en $\cos(\theta)$ (limite des basses énergies) et en $\cos^2(\theta)$ (limite des hautes énergies).

B2. Rétrodiffusion.

Le phénomène de rétrodiffusion résulte d'une combinaison de deux types de processus: les chocs uniques à grand angle ($\varphi > 90^\circ$), ou une succession de collisions à petits angles. La détection des électrons rétrodiffusés s'effectue de manière analogue à celle des électrons transmis (cf. §B1); les études expérimentales sont nombreuses sur le sujet, notamment à haute énergie [25,39,40]. Les données que l'on peut extraire de telles études fournissent des renseignements précieux sur les mécanismes de diffusion et, à ce titre, elles servent souvent de références pour valider les modèles théoriques.

B21. Le coefficient de rétrodiffusion.

B211. Cas de cibles massives sous incidence normale.

Le coefficient de rétrodiffusion η_r représente la probabilité pour qu'un électron primaire ressorte de l'échantillon dans le demi-espace d'incidence. Les changements de trajectoires que suppose la rétrodiffusion sont occasionnés principalement par des chocs élastiques (ce qui n'évite cependant pas les pertes d'énergie durant le trajet jusqu'à la sortie de la cible).

Pour des énergies supérieures à 10 keV, on constate que η_r augmente avec Z comme le montrent les résultats expérimentaux rapportés par Fitting [23] et présentés sur la **figure 17**. Cela n'est pas surprenant compte tenu que la section efficace élastique σ_e est une fonction croissante de Z (cf. §A1). Par contre, le fait que dans ce même domaine d'énergie, η_r ne varie quasiment pas avec E_0 ($\Delta\eta_r/\eta_r < 10\%$) est moins évident; les électrons pénètrent plus profondément à mesure que E_0 augmente, ce qui devrait donc diminuer leurs chances de sortie. Il faut en fait tenir compte de la diminution simultanée de la section efficace inélastique σ_i (cf. §A12) qui compense le précédent effet en facilitant le transport des électrons dans la cible.

La situation est plus complexe pour des énergies inférieures à 10 keV. En effet, non seulement les sections efficaces σ_i et σ_e augmentent comme E_0 diminue, mais leurs amplitudes de variation augmentent aussi fortement (cf. figure 1), ce qui induit des changements importants par rapport au domaine des hautes énergies. A cet égard, les résultats de la figure 17 montrent bien les variations de plus en plus fortes subies par η_r à mesure que E_0 diminue. D'une manière générale, pour $E_0 \geq 0.5$ keV, η_r augmente lorsque l'énergie diminue dans le cas des éléments de numéros atomiques petits ou moyens, ce qui montre que les interactions élastiques sont favorisées. La tendance inverse est observée pour les éléments lourds. Pour des énergies encore moindres ($E_0 < 0.4$ keV), la rétrodiffusion dans l'or devient même inférieure à celle mesurée dans l'aluminium. Pour l'heure, ces résultats n'ont pas d'interprétation théorique précise [23].

La manière dont η_r reflète le rapport d'efficacité entre les processus inélastiques et élastiques dans la cible rappelle fortement les observations que nous avons faites lors de l'étude du paramètre de transmission p_0 (§B11). On peut remarquer que les variations de η_r (cf. figure 6) s'effectuent toujours à l'inverse de celles de p_0 , autant vis-à-vis de Z que de E_0 . De plus, pour un Z donné, ces deux paramètres ne varient sensiblement qu'aux petites énergies.

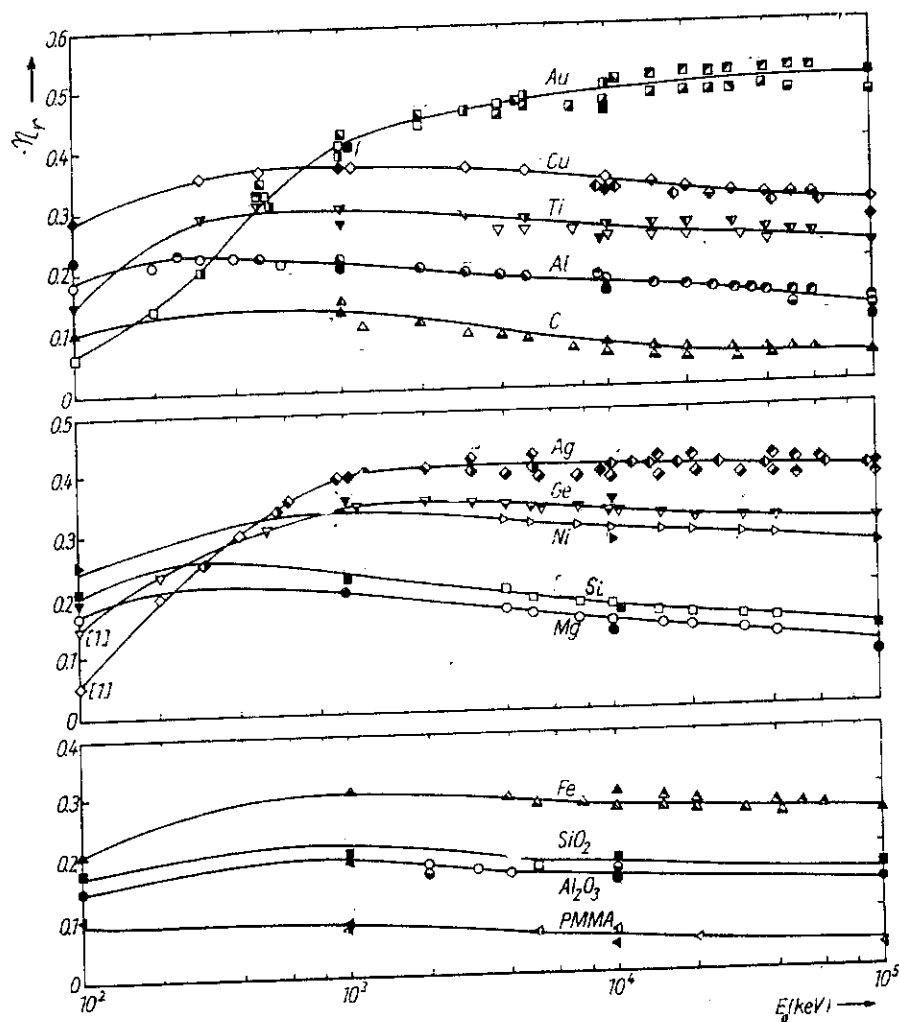


Figure 17: Variations du coefficient de rétrodiffusion η_r avec l'énergie incidente pour divers matériaux ($4 \leq Z \leq 79$, d'après [23]).

Vyatskin et al. [28] ont montré qu'il existait une relation univoque entre p_0 et η_r , vérifiée entre 1 keV et 1 MeV. Ces auteurs ont reproduit les données de la **figure 18** à l'aide de la courbe d'équation:

$$p_0 = (0.8 + 2\eta_r) \ln(1/\eta_r) \quad (18)$$

On peut donc utiliser indifféremment l'un ou l'autre de ces paramètres pour décrire et la transmission et la rétrodiffusion dans les solides. D'un point de vue pratique, l'utilisation de la relation d'équivalence (18) est intéressante, car elle permet d'éliminer un paramètre supplémentaire dans l'optique d'une description analytique de la pénétration des électrons dans la matière. De plus, les données expérimentales concernant η_r sont plus nombreuses et souvent plus fiables que celles concernant p_0 (puisque ne nécessitant pas l'utilisation de films minces), et il semble que l'on puisse en confiance extrapoler la relation (18) pour prédire les valeurs de p_0 lorsque les mesures de ce paramètre manquent.

B212. Cas de cibles massives sous incidence oblique.

Nous ne nous préoccupons, dans ce travail, que du cas où les électrons du faisceau incident arrivent normalement à la surface de l'échantillon. Cependant, ainsi que nous l'avons vu au §B13, dès que les électrons ont traversé une épaisseur x de matériau, ils sont dispersés angulairement. De ce fait, si l'on veut prendre en compte ceux de ces électrons qui retraversent le plan x en sens contraire après avoir été rétrodiffusés à $x' > x$, il faut utiliser un coefficient de rétrodiffusion dépendant de leur incidence initiale en x . C'est pourquoi nous nous intéressons ici aux résultats expérimentaux concernant le coefficient de rétrodiffusion η_r^β d'un faisceau d'électrons pénétrant un matériau massif sous une incidence β mesurée par rapport à la normale à la surface.

Plusieurs études ont été menées sur ce sujet à haute énergie; elles ont abouti à l'établissement de lois empiriques simples prédisant la valeur de η_r^β [25, 39]. La **figure 19** illustre les résultats rapportés par Drescher et al. [41] à 20 keV. On constate que η_r^β augmente rapidement avec β , l'émergence des électrons se trouvant facilitée par l'inclinaison du faisceau incident.

A notre connaissance, il n'y a eu qu'une tentative, due à Fitting et Technow [42], pour collecter des données sur η_r^β dans la large plage d'énergie qui nous intéresse. Ces auteurs ont effectué leurs mesures pour $4 \leq Z \leq 80$, $0^\circ \leq \alpha \leq 80^\circ$ et $0.2 \leq E_0 \leq 60$ keV. Ils ont ensuite cherché à rendre compte de leurs résultats dans le cadre du modèle analytique

développé par Kanaya et al.[3], modèle qui aboutit en bonne approximation (cf.[49]) à l'expression suivante:

$$\eta_r \beta = \eta_r^0 \exp[A_0(1 - \cos\beta)] \quad (19)$$

Fitting et Technow ont déterminé, pour chaque élément et chaque énergie, la valeur de A_0 qui ajuste au mieux la relation (27) à leurs mesures. Ces valeurs de A_0 sont reportées **figure 20**. Pour des énergies décroissantes inférieures à 10 keV, on observe une déviation de plus en plus nette par rapport au modèle de Kanaya, qui prévoit $A_0 = -\ln(\eta_r^0)$. Fitting et al. rapprochent ce phénomène du comportement observé pour le paramètre de transmission p_0 à basse énergie (cf. figure 6), et l'attribuent aux changements importants que subissent les processus de diffusion à ces énergies.

B213. Cas des films minces non supportés.

Si nous voulons traiter le cas d'échantillons stratifiés, c'est-à-dire constitués de films minces déposés sur substrats, il nous est nécessaire de pouvoir évaluer le coefficient de rétrodiffusion $\eta_r(x)$ lorsque le faisceau incident interagit avec un film d'épaisseur $x < R_p$ (cible non massive).

D'un point de vue expérimental, la rétrodiffusion par des films minces a été principalement étudiée à haute énergie ($E_0 > 10$ keV, cf. par exemple Niedrig et al.[43] ou Reimer et al.[44]). Quelques résultats ont aussi été rapportés par Vyatskin et al. pour des énergies comprises entre 4 et 30 keV d'une part [15], et entre 0.5 et 4 keV d'autre part [28].

Nous présentons sur la **figure 21** des résultats expérimentaux représentatifs obtenus pour des cibles de Al, Cu, Ag et Au entre 20 et 53 keV [45]. On observe une montée initiale quasi-linéaire du coefficient de rétrodiffusion $\eta_r(x)$, suivie d'une croissance qui tend à s'atténuer pour les plus grandes épaisseurs. Au-delà, $\eta_r(x)$ atteint une valeur de saturation égale au coefficient de rétrodiffusion du massif $\eta_r(\infty) = \eta_r$. La montée linéaire initiale est plus marquée pour les matériaux lourds et correspond aux profondeurs pour lesquelles le nombre de chocs est trop petit pour que la rétrodiffusion puisse s'effectuer par collisions successives à petits angles. Seule contribue alors la diffusion simple (un seul choc $\varphi > 90^\circ$), de sorte que $\eta_r(x)$ est directement proportionnel au nombre d'atomes, et donc à l'épaisseur x . Pour des épaisseurs plus importantes par contre, on accède aux zones dites de diffusion plurale et multiple [25], pour lesquelles il doit impérativement être tenu compte des collisions à $\varphi < 90^\circ$.

Figure 18: Relation entre le paramètre de transmission p_0 et le coefficient de rétrodiffusion η_r ; $4 \leq Z \leq 79$, $1 \leq E_0 \leq 1200$ keV (d'après [28]).

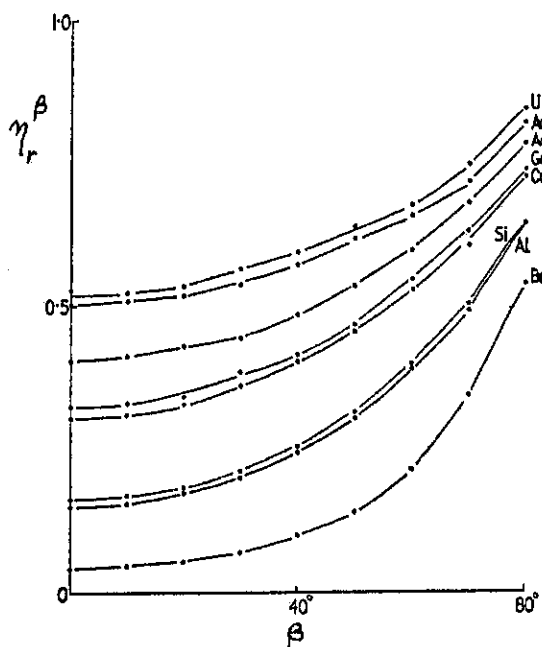
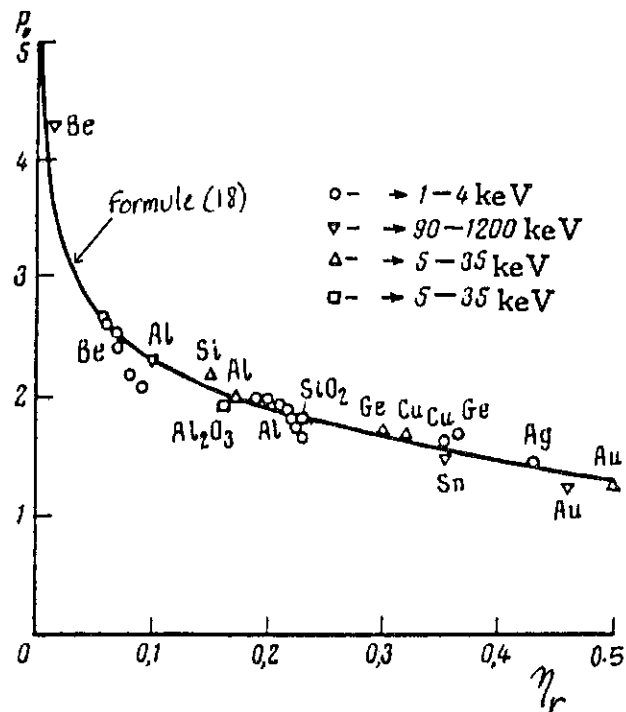
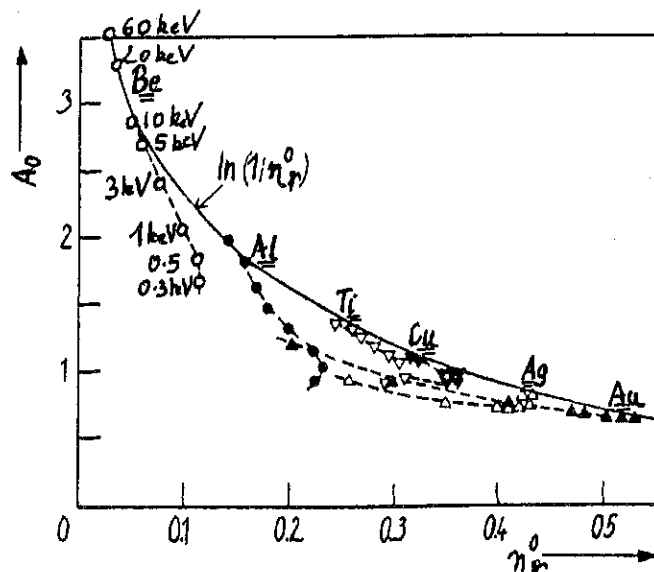


Figure 19: Variation du coefficient de rétrodiffusion avec l'angle d'incidence β pour divers matériaux; $E_0 = 20$ keV (d'après [41]).

Figure 20: Déviation du paramètre A_0 par rapport à la loi $A_0 = \ln(1/\eta_r^0)$, d'après [42].



B214. Cas des films minces déposés sur substrats.

Si on dépose un film d'épaisseur x , constitué du matériau Z_F , sur un substrat massif Z_S , deux cas se présentent selon que $Z_F > Z_S$ ou $Z_F < Z_S$, comme l'illustre la figure 22.

Dans le premier cas, le coefficient de rétrodiffusion global $\eta_{rF/S}(x)$ croît avec x jusqu'à sa valeur de saturation $\eta_{rF}(\infty)$, mais l'augmentation est plus lente que pour le film non supporté $\eta_{rF}(x)$, car elle ne part pas de zéro: $\eta_{rF/S}(0) = \eta_{rS}(\infty) > 0$.

Dans le deuxième cas, $\eta_{rF/S}(x)$ décroît à mesure que x augmente car la valeur de saturation $\eta_{rF}(\infty)$ est inférieure à sa valeur initiale $\eta_{rF/S}(0) = \eta_{rS}(\infty)$.

De Nee [46] a montré que l'on pouvait représenter de manière satisfaisante l'ensemble de ces variations par la formule:

$$\eta_{rF/S}(x) = \eta_{rS}(\infty) + \eta_{rF}(x) [1 - \eta_{rS}(\infty)/\eta_{rF}(\infty)] \quad (20)$$

B22. Distribution en énergie des électrons rétrodiffusés.

On accède à la distribution énergétique des électrons rétrodiffusés $g_r(E)$ en procédant de la même manière que pour les électrons transmis (cf. §B12), mais cette fois le collecteur d'électrons décrit le demi-espace d'incidence. Les études expérimentales ont surtout été effectuées pour des cibles massives irradiées sous $E_0 > 10$ keV [39, 47, 48]. Nous présentons sur les figures 23 a et b des résultats représentatifs des spectres rétrodiffusés par des matériaux massifs obtenus à haute énergie (figure 23 a: $E_0 = 10$ keV, 23 b: $E_0 = 20$ keV, d'après [48]). Il s'agit d'alliages $Au_{1-y}Cu_y$ dont le numéro atomique effectif Z est progressivement diminué en augmentant la fraction massique "y" du cuivre, de sorte que l'on passe de l'or pur (cible n°1) au cuivre pur (cible n°6). Lorsque Z diminue, on observe une diminution globale de l'intensité rétrodiffusée η_r , conformément à ce qui a été expliqué précédemment (§B211), ainsi qu'un aplatissement de la distribution pour les grandes énergies réduites ϵ . De plus, on constate que les distributions rétrodiffusées, rapportées à l'énergie réduite ϵ , dépendent peu de E_0 .

D'un point de vue qualitatif, les diminutions en nombre et en énergie des électrons rétrodiffusés enregistrées lorsque Z décroît s'expliquent aisément en considérant la part prédominante que jouent les interactions élastiques dans le phénomène de rétrodiffusion. En effet, ces dernières étant alors de moins en moins probables (cf. §IIA1, A2), l'amplitude moyenne des déflections angulaires dans le matériau s'abaisse et, avec elle, la

probabilité de sortie, puisque le nombre de chocs nécessaire pour qu'un électron fasse demi-tour devient plus grand. De ce fait, les électrons qui parviennent à retourner à la surface ont subi plus de pertes d'énergie, ce qui atténue le pic des distributions $g_r(\epsilon)$.

Sur la **figure 24**, nous avons reporté les résultats obtenus par Matsukawa et al. [48] pour une cible d'aluminium à 20 keV en faisant varier l'angle β du faisceau incident par rapport à la normale à la surface de l'échantillon. On note une forte augmentation de l'intensité rétrodiffusée $\eta_r \beta$ avec β , ce qui est conforme aux résultats précédemment présentés au §B212, ainsi qu'un déplacement de la distribution vers les grandes énergies. Les mêmes tendances sont observées pour les autres éléments, et quel que soit E_0 . Le fait d'incliner le faisceau incident revient à diminuer la distance moyenne entre la surface et les électrons primaires présents dans l'échantillon; cela a pour effet de faciliter leur sortie (=rétrodiffusion) en diminuant leur parcours dans l'échantillon et donc aussi leurs pertes d'énergie.

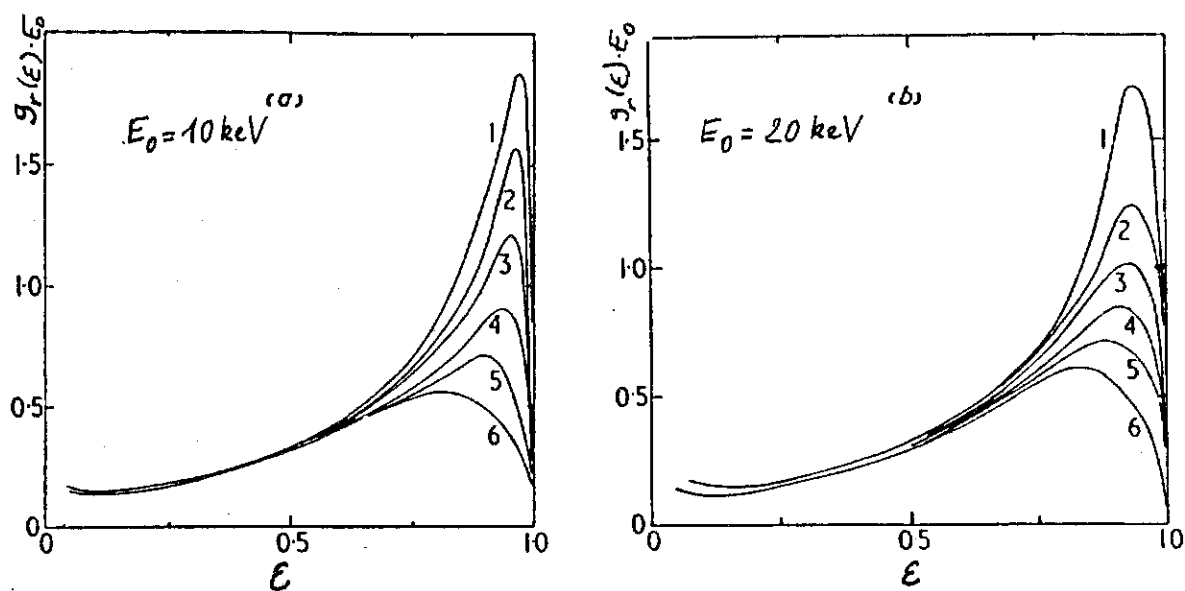
La relative invariabilité avec E_0 des fonctions expérimentales $g_r(\epsilon)$, constatée en particulier sur les figures 23 a et b, et de manière générale à haute énergie, peut être rapprochée de la similaire invariabilité déjà observée pour les paramètres p_0 et η_r (cf. §B11 et B21). A cet égard, Fitting [49] a porté, en fonction de ces deux paramètres, les quantités relatives $\epsilon_{mr} = E_{mr}/E_0$ et $\epsilon_{pr} = E_{pr}/E_0$, où E_{mr} et E_{pr} sont respectivement les énergies moyenne et la plus probable des distributions rétrodiffusées expérimentales. Ses résultats sont présentés **figure 25**. Il a ainsi constaté qu'on pouvait rendre compte de chacune de ces deux grandeurs de manière univoque à partir de η_r (ou p_0), et ce quel que soient Z et $20 < E_0 < 40$ keV. En particulier, l'énergie réduite moyenne semble augmenter linéairement avec η_r selon la loi:

$$\epsilon_{mr} = (1 + \eta_r)/2 \quad (21)$$

A l'aide de simulation de Monte-Carlo, Fitting et al. [37] ont vérifié que cette dernière relation est valable aussi à basse énergie et pour des échantillons irradiés sous incidence oblique ($0^\circ \leq \beta \leq 80^\circ$).

Dans la mesure où nous pouvons, en bonne approximation, caractériser les distributions énergétiques par les couples $(\epsilon_{mr}, \epsilon_{pr})$, il apparaît donc que le paramètre η_r est suffisant pour décrire le spectre $g_r(\epsilon)$ des électrons rétrodiffusés. Nous verrons au §C22 comment mettre à profit cette dernière observation pour établir une description analytique simple de $g_r(\epsilon)$.

Enfin, il peut être intéressant de présenter des résultats d'expériences pour lesquelles les cibles ne sont pas massives, mais sont des lames transparentes d'épaisseurs



Figures 23: Distribution en énergie des électrons rétrodiffusés par des alliages massifs $\text{Au}_{1-y}\text{Cu}_y$, pour y variant de $y=0$ (cas n°1) à $y=1$ (cas n°6): (a), $E_0=10$ keV; (b), $E_0=20$ keV (d'après [48]).

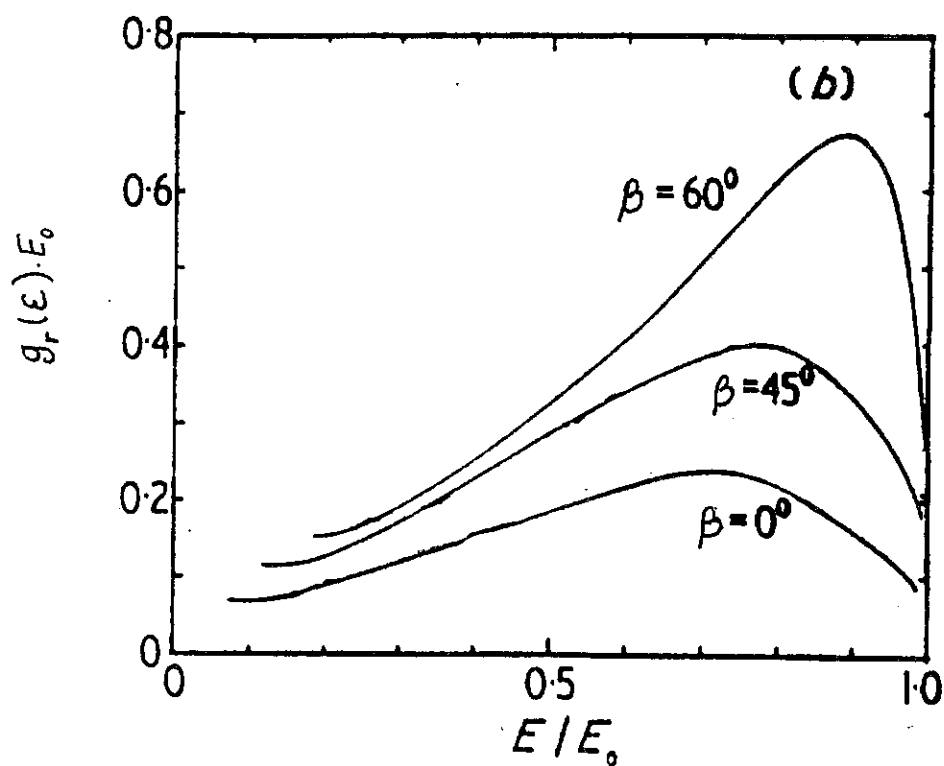


Figure 24: Modifications de la distribution en énergie des électrons rétrodiffusés avec l'angle d'incidence β ; $Z=13$, $E_0=20$ keV (d'après [48]).

x. La **figure 26** rend ainsi compte des distributions énergétiques rétrodiffusées $g_r(\epsilon, x)$ par des films de nickel de diverses épaisseurs (d'après [47]). On constate qu'à mesure que x diminue, la distribution se resserre vers l'énergie incidente. Cette observation est cohérente avec l'hypothèse avancée au §B213 pour expliquer la croissance linéaire de $\eta_r(x)$ aux petits x , à savoir que les électrons sont rétrodiffusés aux petites profondeurs par diffusion simple, ce qui limite les pertes d'énergie. Réciproquement, la figure 26 montre que toute la partie avant de la distribution issue du massif provient en fait des petites épaisseurs ($\rho x < 165 \mu\text{g}/\text{cm}^2$).

B23. Distribution angulaire et facteur d'accroissement du trajet moyen des électrons rétrodiffusés.

Les variations qualitatives observées expérimentalement [50] pour la distribution angulaire d'un faisceau d'électrons interagissant avec un échantillon d'épaisseur croissante sont bien restituées par le schéma de la **figure 27**.

Pour un film très mince (cas n°2) la distribution transmise $G_t(\theta)$ est très proche de celle calculée pour simuler la diffusion élastique par un atome isolé (cas n°1, en utilisant la section efficace de Rutherford par exemple), excepté pour les angles transverses $\theta \approx 90^\circ$ pour lesquels le trajet des électrons dans l'échantillon est important.

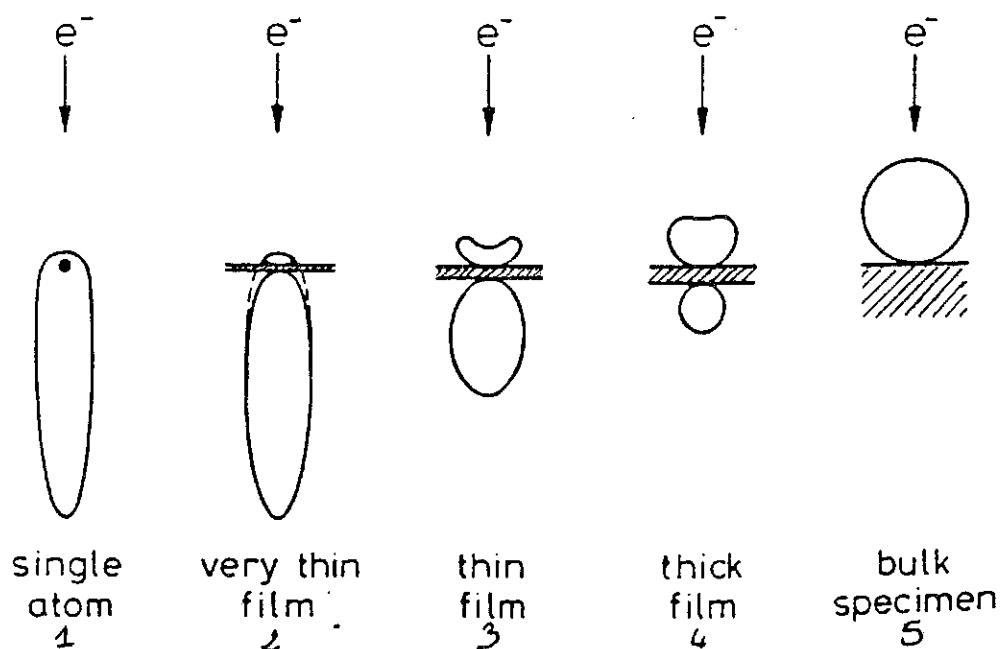
Lorsque l'on augmente l'épaisseur (cas n°3 et 4), $G_t(\theta)$ s'étend latéralement et tend vers une distribution en $\cos^4(\theta)$ ($1 < t < 2$), ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer (cf. §B13). Parallèlement, la distribution rétrodiffusée $G_r(\theta)$ forme d'abord un lobe (cas n°2 et 3), lequel favorise nettement les angles de sortie rasants comparativement aux cas des grandes épaisseurs (n°4 et 5); dans ces derniers cas, $G_r(\theta)$ s'arrondit et s'approche finalement d'une distribution en $\cos(\theta)$. Le fait que $G_r(\theta)$ suive une loi en cosinus a pu être vérifiée autant à haute [50] qu'à basse énergie [32,37], bien qu'une légère déviation ait été observée pour des énergies de l'ordre du MeV par Soum et al.[25]. Ces auteurs préconisent alors d'utiliser plutôt une description en $G_r(\theta) = (\cos\theta + \cos^2\theta)/2$.

Ces distributions en cosinus pour les électrons rétrodiffusés par des cibles massives sont à rapprocher des répartitions angulaires déjà discutées au §B13 pour des électrons transmis à travers des lames d'épaisseurs supérieures à la profondeur de diffusion complète x_D . A l'instar du phénomène de saturation que nous avons vu pour les électrons transmis, la loi en $\cos\theta$ (ou $\cos^2\theta$) exprime l'état de diffusion maximale dans lequel se trouve le faisceau rétrodiffusé, par suite du nombre en moyenne important de chocs subis par les électrons ayant accompli un "demi-tour". De ce fait, et contrairement

aux électrons transmis, les distributions $G_r(\theta, x)$ des électrons rétrodiffusés présents à une profondeur x dans un matériau massif ($x_{\max} = \infty$) peuvent être supposées indépendantes de x et restent similaires aux distributions en cosinus enregistrées en surface. En effet les électrons rétrodiffusés présents en x reviennent en fait de l'épaisseur $x_{\max} - x = \infty - x = \infty$, qui est aussi équivalente à un massif; d'où l'équivalence $G_r(\theta, x) \equiv G_r(\theta, 0)$.

Il convient néanmoins de noter que l'apparente homogénéité de ces distributions globales peut cacher des disparités internes, notamment du point de vue énergétique. On peut déceler ces disparités en enregistrant les spectres $g_r(\epsilon)$, non plus pour tout le demi-espace d'incidence, comme rapporté au §B22, mais pour une direction d'observation donnée θ . La figure 28 fait part des données acquises par Darlington et al. [39] pour une cible massive d'argent à 30 keV et trois positions du détecteur. Ainsi qu'on peut le voir, les électrons collectés pour les angles de sortie les plus faibles sont les plus énergétiques. De tels résultats s'interprètent bien si l'on tient compte d'une part des enseignements apportés par la figure 27, qui attribue aux petites épaisseurs les petits angles de sortie (cas n°2 et 3), et d'autre part de ceux apportés par la figure 26, qui attribue à ces mêmes petites épaisseurs la rétrodiffusion des électrons les plus énergétiques. Logiquement, il existe donc une dépendance non négligeable des distributions angulaires $G_r(\theta)$ vis-à-vis de l'énergie et l'utilisation d'une représentation en $\cos\theta$, valable lorsque l'on considère les électrons rétrodiffusés dans leur ensemble, peut devenir caduque si l'on ne s'intéresse qu'à un groupe d'électrons dans un domaine d'énergie restreint. Cette remarque est pour nous d'importance car en spectroscopie X seuls les électrons les plus énergétiques contribuent au signal détecté. Ces problèmes seront reconsidérés plus en détail au §IVB21.

L'accroissement moyen du trajet $\langle dy/dx \rangle_r$ des électrons rétrodiffusés du fait de leur dispersion angulaire au sein de l'échantillon s'obtient de manière identique que pour la transmission (§B13), en substituant $[g_r(\theta) = G_r(\theta) \sin\theta]$ à $[g_t(\theta)]$ dans la relation (17). Compte tenu des remarques faites au paragraphe ci-dessus, l'accroissement moyen sera donc de 2 si l'on considère les électrons rétrodiffusés dans leur ensemble ($G_r(\theta) = \cos\theta$), et sera supérieur à 2 pour un groupe d'électrons d'énergies supérieures à une énergie donnée, puisque les petits angles ($\theta \approx 90^\circ$) seront alors favorisés.



Figures 27: Coupes transversales schématiques montrant les distributions angulaires de faisceaux d'électrons diffusés par des cibles de tailles croissantes, d'après [45].

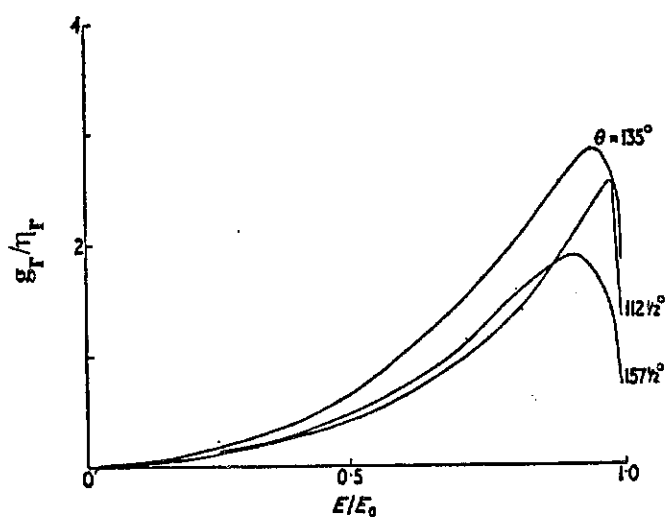


Figure 28: Distributions énergétiques d'électrons rétrodiffusés dans des directions θ différentes, d'après [39].

C. ÉTABLISSEMENT DE FORMULATIONS ANALYTIQUES POUR DÉCRIRE ET SYNTHÉTISER LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

C1. Transmission.

C11. Parcours projeté X_0 .

En combinant les relations (9) et (11), on voit que le parcours projeté X_0 peut s'obtenir à partir de la mesure des paramètres (C_η , n), comme suit:

$$X_0 = C_{1/e} E_0^n \quad (E_0 \text{ en keV})$$

avec (22)

$$C_{1/e} = C_\eta |\ln \eta|^{-1/p_0}$$

Les couples (C_η , n) qui caractérisent ces mesures sont assez disparates selon les auteurs et leurs domaines de validité ne s'étendent le plus souvent que sur des plages limitées d'énergie. Afin de parvenir à une expression générale pour X_0 , il est donc souhaitable de dégager, si possible, une tendance représentative pour chacun de ces deux paramètres.

Dans cette optique, il est intéressant d'utiliser les travaux effectués par Kanaya et al. [3,17]. Ces auteurs ont, dans le cadre d'une étude théorique, modélisé la diffusion des électrons dans les solides, en tenant compte, entre autres, des résultats expérimentaux de Fitting. La déviation de la transmission par rapport à une loi exponentielle est traitée par la formule (7), où μ_{at} est directement relié au "degré d'écrantage" du potentiel de diffusion $V(r)$ que voient les électrons. Ce modèle semi-empirique a permis à ses auteurs d'attribuer une valeur à l'exposant n , valeur qui est indépendante du matériau utilisé et qui varie selon le domaine d'énergie considéré [E_{0min} , E_{0max}], comme suit:

n	E_{0min}, E_{0max} (keV)
5/3	10, 1000
3/2	2, 10
4/3	1, 2
1	0, 1

Ces valeurs sont en bon accord avec les tendances observées expérimentalement. n décroît avec E_0 ; d'après (22), la profondeur de pénétration décroît donc plus rapidement quand l'énergie des électrons diminue. Cela reflète simplement le fait que les sections efficaces de diffusion σ_e et σ_i augmentent de plus en plus vite quand l'énergie décroît (cf. §A1 et A2).

Dans le but de déterminer les variations de C_η , nous nous sommes intéressé aux produits $[n.C_\eta]$ qui caractérisent les lois de puissance de type (11) que nous avons trouvées dans la littérature. Sur la **figure 29** nous avons représenté ces produits en fonction de la densité ρ du matériau cible, après les avoir rapportés au cas $\eta=1/e$ par l'intermédiaire de la formule (22). Nous avons aussi reproduit sur cette figure les courbes moyennes déduites d'expressions empiriques $R_\eta(\rho)$ déjà proposées par Fitting [29] et Soum et al. [25], pour différents domaines d'énergie.

Nous avons ainsi constaté que toutes les données se rassemblent (à environ 20% près) autour d'une même courbe moyenne (quelle que soit l'énergie incidente), à l'exception de celles issues de l'expression de Fitting pour les hautes énergies, qui ne décrit par ailleurs aucune autre valeur expérimentale. Cette courbe moyenne peut être assimilée, en bonne approximation, à celle obtenue à partir de l'expression proposée par Soum et al. Elle est associée à une équation du type $[n.C_{1/e}] = B/\rho$, d'où la relation suivante pour $X_0 = R_{1/e}$:

$$X_0 = \frac{B}{n \rho} E_0^n \quad (23)$$

$$\text{avec } B = 590 \text{ \AA (keV)}^{-n} \text{ g/cm}^3$$

En introduisant dans cette relation les valeurs de n proposées ci-dessus, on obtient une nouvelle description de X_0 , valable à 20% près sur tout le domaine $3 < Z < 80$, $0.5 < E_0 < 1 \text{ MeV}$. Cette relation peut être utilisée pour déterminer le parcours pratique des électrons R_p (cf. formule 10).

Remarques:

1°) Il est intéressant de constater que la dépendance en $1/\rho$ ainsi explicitée pour X_0 permet de relier directement l'épaisseur réduite x/X_0 à l'épaisseur massique ρx . A cet égard, nous obtenons, d'après (23), la relation:

$$\frac{x}{X_0} = \frac{100 n}{B E_0^n} \rho x, \quad (\rho x \text{ en } \mu\text{g/cm}^2) \quad (24)$$

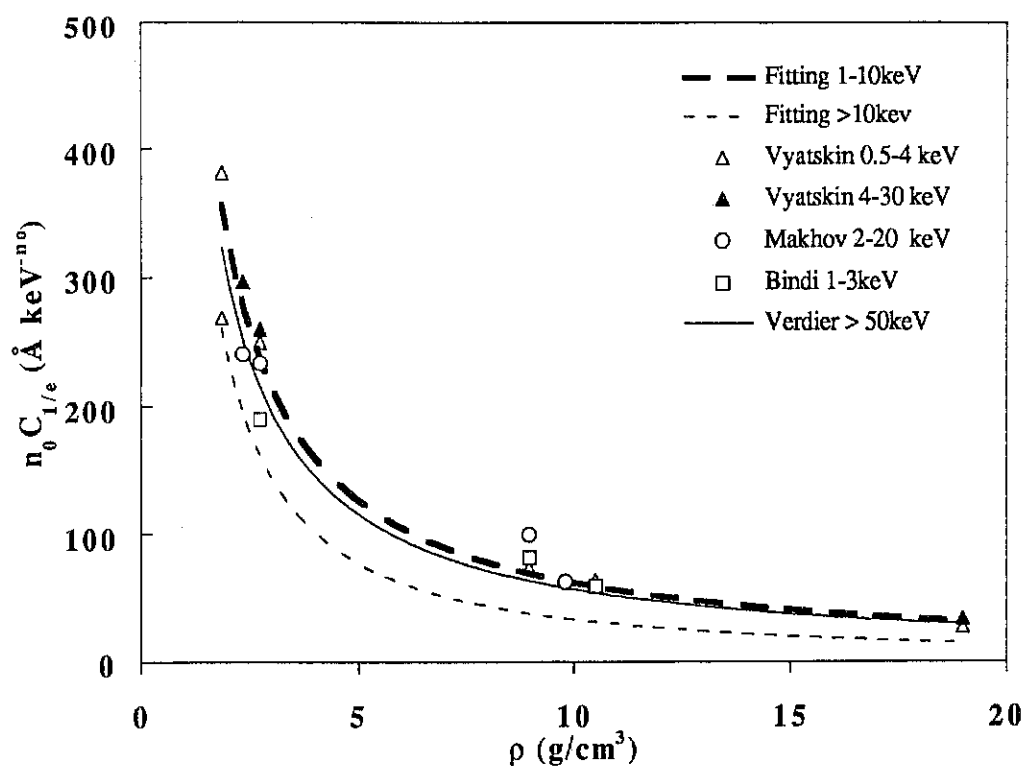


Figure 29: Valeurs des produits $nC_{1/e}$ déduits des travaux expérimentaux de divers auteurs: Δ , réf. [28]; \blacktriangle , [15]; \circ , [27]; \square , [30,32]; $-\ -$, [29]; $- \cdot -$, [29]; $—$, [25].

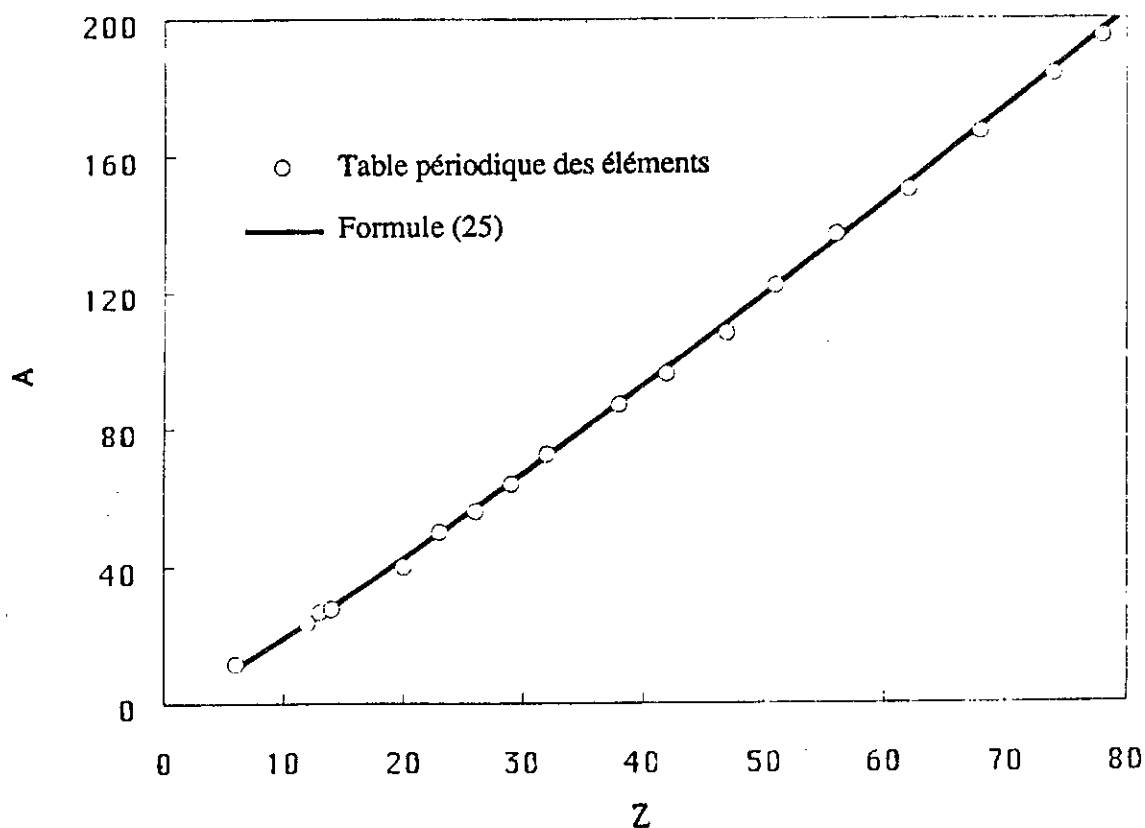


Figure 30: Relation entre le numéro atomique Z et la masse atomique A .

2°) La dépendance du parcours projeté X_0 avec le matériau s'exprime dans la relation (23) par l'intermédiaire de la masse volumique de la cible $\rho = MA$, M étant la densité molaire volumique et A la masse molaire de l'échantillon. Cette dépendance recouvre implicitement deux aspects bien distincts de l'interaction des électrons avec la cible. D'une part, la grandeur ρ tient compte des propriétés spatiales de l'échantillon: plus le nombre d'atomes cibles par unité de volume est grand, plus les électrons subissent d'interactions au cours de leur trajet, réduisant ainsi leur parcours absolu dans l'échantillon. Cet aspect spatial concerne donc la quantité M . D'autre part, l'utilisation de ρ permet en première approximation de tenir compte de la charge coulombienne Z des atomes par l'intermédiaire de A , puisque A et Z peuvent être reliés de manière très directe (à moins de 10% d'erreur, voir **figure 30**) par la relation:

$$A = 1.43 Z^{1.13} \quad (25)$$

Pour la suite, il sera intéressant de distinguer explicitement ces deux aspects liés respectivement aux grandeurs M et Z . A cet égard, nous pouvons réécrire (13) sous la forme:

$$X_0 = \frac{1}{Z^{1.13}} \frac{B E_0^n}{1.43 n M} \quad (26)$$

avec $M = \rho / A$.

C12. Distributions en profondeur et en énergie $g_f(\epsilon, x)$.

Dans son article original [27], Makhov propose une extension de la représentation (5) au taux de transmission partiel $\eta_t(\epsilon \geq \epsilon_1)$, avec $\epsilon_1 = E_1/E_0$, qui s'écrit comme suit:

$$\eta_t(\epsilon \geq \epsilon_1, x) = \exp \left[- \left(\frac{x}{X(\epsilon \geq \epsilon_1)} \right)^{p(\epsilon \geq \epsilon_1)} \right] \quad (27)$$

avec

$$X(\epsilon \geq \epsilon_1) = X_0 (1 - \epsilon_1^n) \quad (28)$$

$$p(\epsilon \geq \epsilon_1) = p_0 \quad (29)$$

Les paramètres X et p jouent des rôles analogues à ceux de $X_0=X(\epsilon \geq 0)$ et $p_0=p(\epsilon \geq 0)$ dans la formule (5).

D'un point de vue expérimental, la validité du formalisme général (27) a pu être mise en évidence par Vyatskin et al. [51]. Ces auteurs ont en effet effectué des mesures de taux de transmission partiels $\eta_1(\epsilon \geq \epsilon_1)$ pour des cibles minces de silicium entre 0.8 et 4 keV. Leurs résultats sont présentés sur la **figure 31** (points) en fonction de l'épaisseur réduite x/X_0 , pour différentes valeurs de ϵ_1 . Les courbes continues représentent des fonctions d'équation (27) pour lesquelles les paramètres X et p ont été ajustés de manière à reproduire au mieux les mesures.

Les distributions énergétiques $g_t(\epsilon)$ que l'on peut obtenir par dérivation de (27) (cf. équation 13) ont pour expression générale:

$$g_t(E_0, \epsilon, x) = - \left(\frac{\partial p}{\partial \epsilon} \ln \kappa + \frac{p}{\kappa} \frac{\partial \kappa}{\partial \epsilon} \right) \frac{\kappa^p \exp(-\kappa^p)}{E_0} \quad (30)$$

avec $\kappa = x/X$

De telles distributions sont présentées **figure 32**. Nous les avons calculées dans le cas de l'aluminium ($p_0=2$), en utilisant les expressions (28) et (29) proposées par Makhov pour décrire X et p . Pour une valeur donnée de p_0 , la forme des distributions $g_t(\epsilon)$ ne dépend que de l'épaisseur réduite x/X_0 . Soulignons ici que la même constatation a été faite par Fitting [29] à propos des distributions énergétiques transmises obtenues expérimentalement. Ce rapprochement constitue un atout important pour formalisme (27) en vue de décrire les données expérimentales.

Les distributions calculées de la figure 32 peuvent être comparées à celles de la figure 8 qui présente des spectres électroniques mesurés par Fitting, dans le cas de l'aluminium. D'un point de vue formel, la représentation mathématique proposée par Makhov apparaît bien adaptée pour reproduire les tendances observées expérimentalement. Ceci vient confirmer l'applicabilité du formalisme général (27), déjà reconnue par Vyatskin et al. dans le cas du silicium.

D'un point de vue quantitatif, par contre, les figures 32 et 8 s'accordent nettement moins bien. En effet pour une même valeur de x/X_0 , les pics des distributions calculées sont à la fois plus larges et plus reculés que les pics expérimentaux. Pour remédier à ces

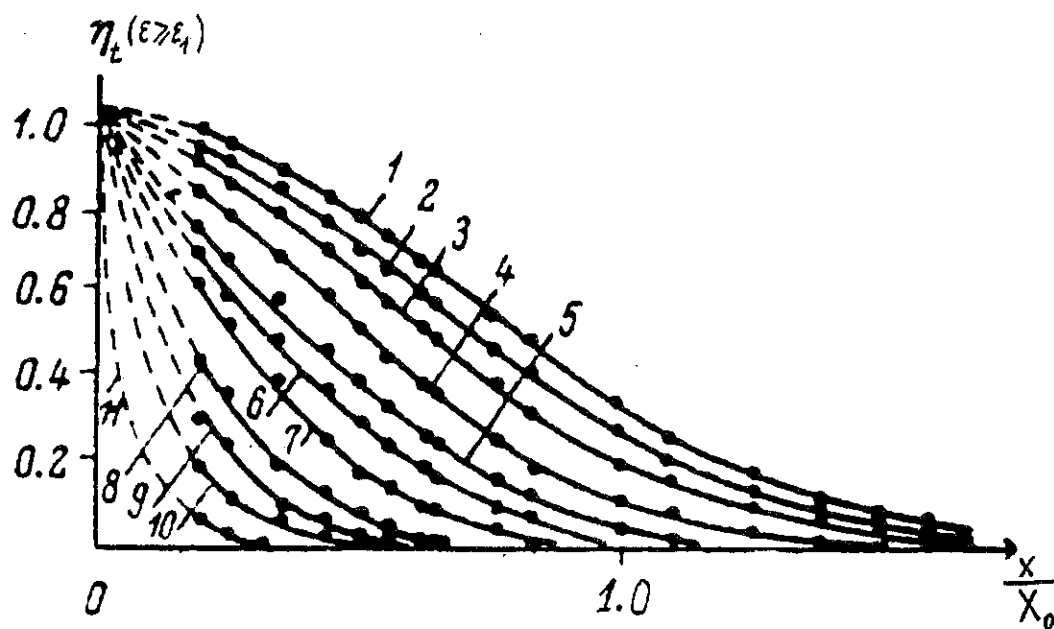


Figure 31: Courbes expérimentales donnant les taux de transmission partiels $\eta_t(\epsilon \geq \epsilon_1)$ dans Si entre 0.8 et 4 keV en fonction de l'épaisseur réduite x/X_0 , d'après [51]. Les courbes indexées {1, ..., 11} correspondent respectivement aux cas $\epsilon_1 = \{0, 0.3, 0.5, 0.7, 0.8, 0.85, 0.9, 0.95, 0.97, 0.98, 0.99\}$.

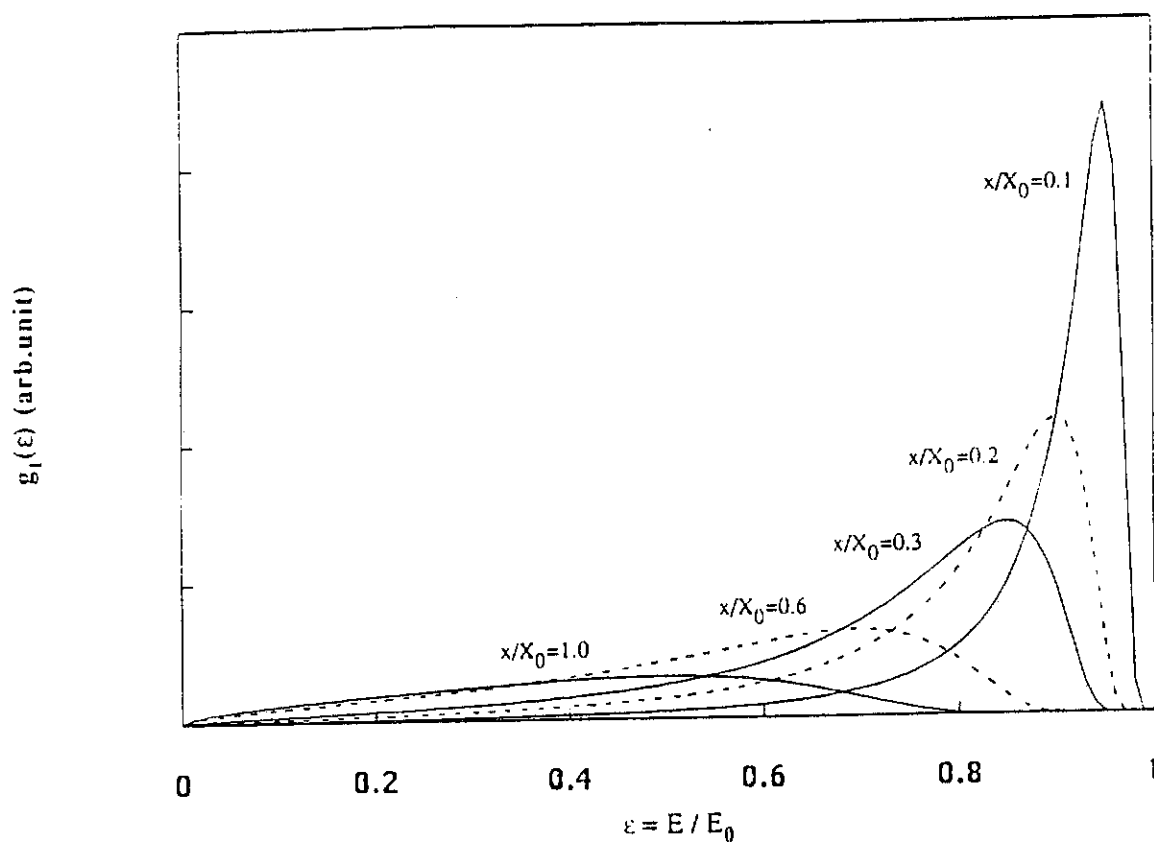


Figure 32: Distributions en énergie d'électrons transmis à travers des lames d'aluminium d'épaisseurs réduites x/X_0 ; calculs effectués à partir de la formule (30), en utilisant les prédictions (28) et (29) de Makhov.

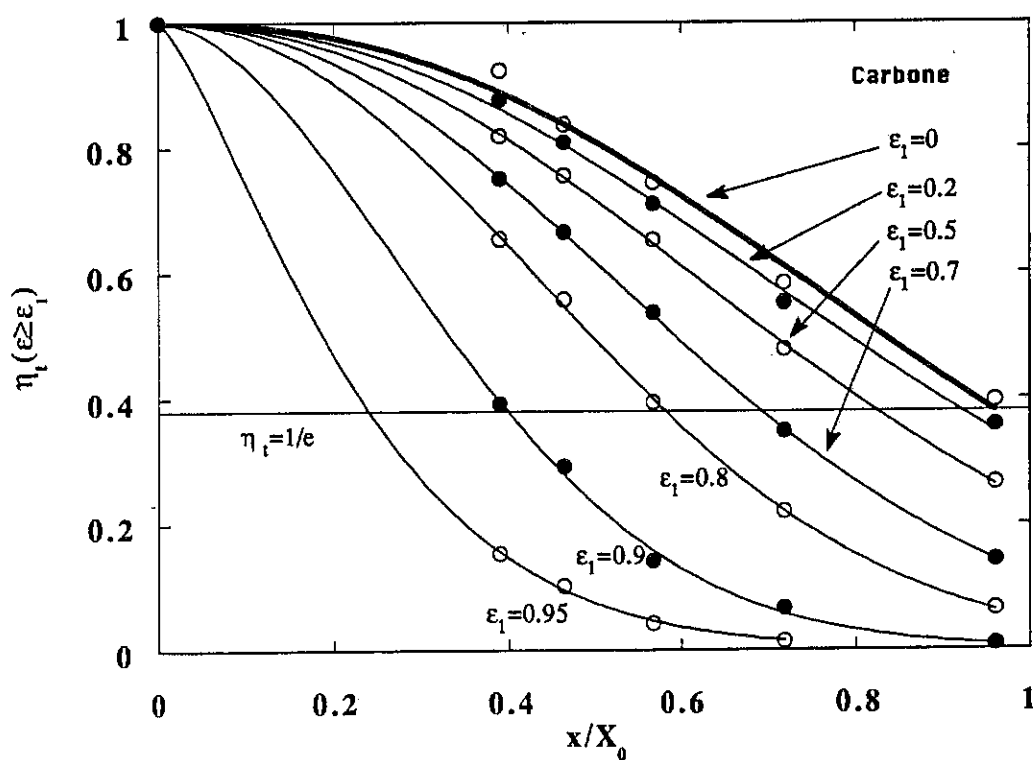


Figure 33: Taux de transmission partiels $\eta_t(\epsilon \geq \epsilon_1)$ dans le cas de lames de carbone, pour diverses valeurs de ϵ_1 : (○, ●), déduits des distributions énergétiques transmises; —, ajustement des données par la formule (27).

disparités, nous avons remis en cause les expressions (28) et (29) proposées par Makhov pour décrire les paramètres X et p .

Afin de déterminer X et p de manière plus réaliste, nous avons utilisé une démarche empirique consistant à dériver ces paramètres de l'établissement de courbes de transmission partielle $\eta_t(\epsilon \geq \epsilon_1, x/X_0)$ d'origines expérimentales, à l'instar de celles obtenues par Vyatskin et al. pour le silicium (cf. figure 31). Nous avons extrait de la littérature [1,12,16,29,35,49,51] un jeu de distributions énergétiques transmises $g_t(E_0, \epsilon, x)$ obtenues expérimentalement pour des gammes représentatives d'énergies ($0.4 < E_0 < 20$ keV), de matériaux ($5 < Z < 80$) et de transmission ($0.01 < \eta_t < 1$). A titre d'illustration, nous présentons sur la **figure 33** les courbes de transmission partielles que nous avons obtenues à l'aide de l'intégration (12), à partir de distributions g_t déjà présentées figure 9, et qui concernent la transmission d'électrons de 0.4 à 1.6 keV au travers de feuilles de carbone [35]. Les résultats (points sur la figure) ont été portés en fonction de l'épaisseur réduite x/X_0 , de manière à pouvoir apprécier directement la validité du formalisme (27). Nous avons aussi représenté sur ce diagramme les courbes théoriques ajustant ces données et calculées à partir de (27) à l'aide d'un logiciel d'optimisation itérative opérant sur le couple de paramètres $\{X, p\}$. La quantité réduite $X(\epsilon \geq \epsilon_1)/X_0$ s'obtient graphiquement en repérant l'intersection de ces courbes avec la droite $\eta_t = 1/e$.

C121. Le parcours projeté partiel $X(\epsilon \geq \epsilon_1)$.

Pour chacune des distributions expérimentales que nous avons étudiées, nous avons constaté que le formalisme (27) constitue une description mathématique adéquate. Nous avons dès lors pu collecter toute une série de valeurs significatives pour X et p correspondant à une large gamme de conditions physiques différentes. L'ensemble des résultats que nous avons obtenus pour le parcours projeté partiel $X(\epsilon \geq \epsilon_1)$ sont consignés **figure 34** (points), sous leurs formes réduites X/X_0 . Les prédictions de Makhov (relation 28) y sont aussi reproduites pour différents domaines d'énergie. Les données expérimentales se regroupent clairement au-dessus de ces prédictions, invalidant ainsi les hypothèses utilisées par Makhov pour évaluer X . Au vu de ces résultats, nous proposons de décrire empiriquement X à l'aide de l'expression suivante:

$$X(\epsilon \geq \epsilon_1) = X_0 \cdot (1 - \gamma \epsilon_1^\alpha) \quad (31)$$

Nous avons trouvé que les valeurs de α qui représentent le mieux les données de la figure 34 peuvent être décrites par:

$$\alpha = \alpha_1 = 1.25 \exp(1.37\varepsilon_1) \quad (32)$$

Par ailleurs, d'après (31), nous avons:

$$\gamma = 1 - \frac{X(\varepsilon=1)}{X_0} \quad (33)$$

$X(\varepsilon=1)$ est le parcours projeté des électrons n'ayant subi aucune perte d'énergie, pour lequel leur nombre est diminué dans un rapport $1/e$. D'après cette définition, $X(\varepsilon=1)$ est donc la "profondeur d'échappement", grandeur communément utilisée en spectroscopie de photo-émission. Ebel et al. [52] ont montré que cette quantité valait à peu près 80% du libre parcours moyen inélastique λ_i , d'où:

$$\gamma \approx 1 - \frac{0.8 \lambda_i}{X_0} \quad (34)$$

L'écart à l'unité du facteur γ rend compte des électrons diffusés de manière purement élastique dans le matériau. Ces électrons ne sont pas forcément en quantité négligeable, ainsi que l'attestent les distributions expérimentales des figures 8 et 9, pour lesquelles $g_t(\varepsilon=1, x) \gg 0$. Cette correction est surtout importante à basse énergie, car λ_i augmente comme $(E_0)^{3/4}$ et X_0 comme $(E_0)^n$, de sorte que λ_i/X_0 s'annule rapidement à haute énergie (d'où $\gamma \approx 1$). Notons par ailleurs que l'utilisation de la formule (28), proposée par Makhov, conduirait implicitement à $\gamma=1$ et interdirait de décrire correctement les cas où $g_t(\varepsilon=1, x) > 0$.

L'adéquation entre les données expérimentales et les courbes calculées à partir de l'expression (31) (courbes en traits fins, $\alpha=\alpha_1$) est illustrée sur la figure 34. Nous avons représenté ces courbes pour les deux valeurs extrêmes $\gamma=1$ (Cu, 20 keV) et $\gamma=0.87$ (Ge, 4 keV), valeurs que nous avons tirées de la formule (34) en utilisant les valeurs de λ_i recommandées par Szajmann et al. [53]. Le recouvrement des données ainsi obtenu est tout à fait satisfaisant.

Remarque: Une fois introduit au sein du formalisme (27), γ vient s'ajouter à p_0 et x/X_0 pour constituer un jeu complet de paramètres indépendants caractérisant les distributions en énergie des électrons transmis. Son effet global sur ces distributions est néanmoins relativement faible comparé à ceux de p_0 et x/X_0 (puisque γ n'agit que sur la

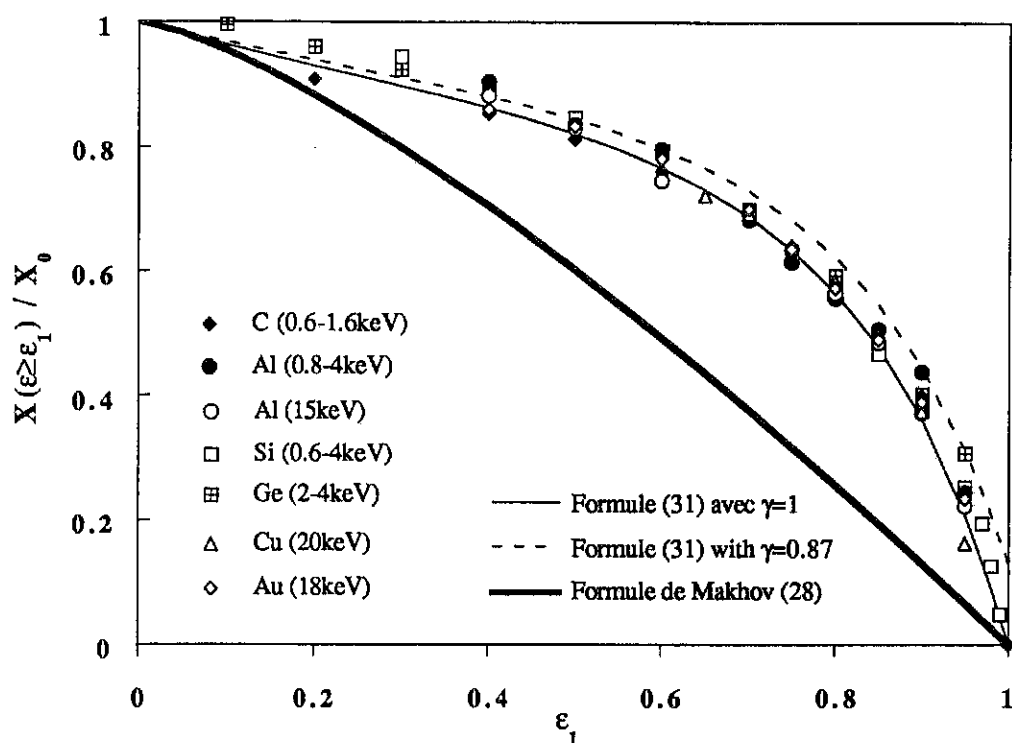


Figure 34: Parcours transverses partiels réduits $X(\epsilon \geq \epsilon_1)/X_0$ pour différents matériaux et énergies incidentes.

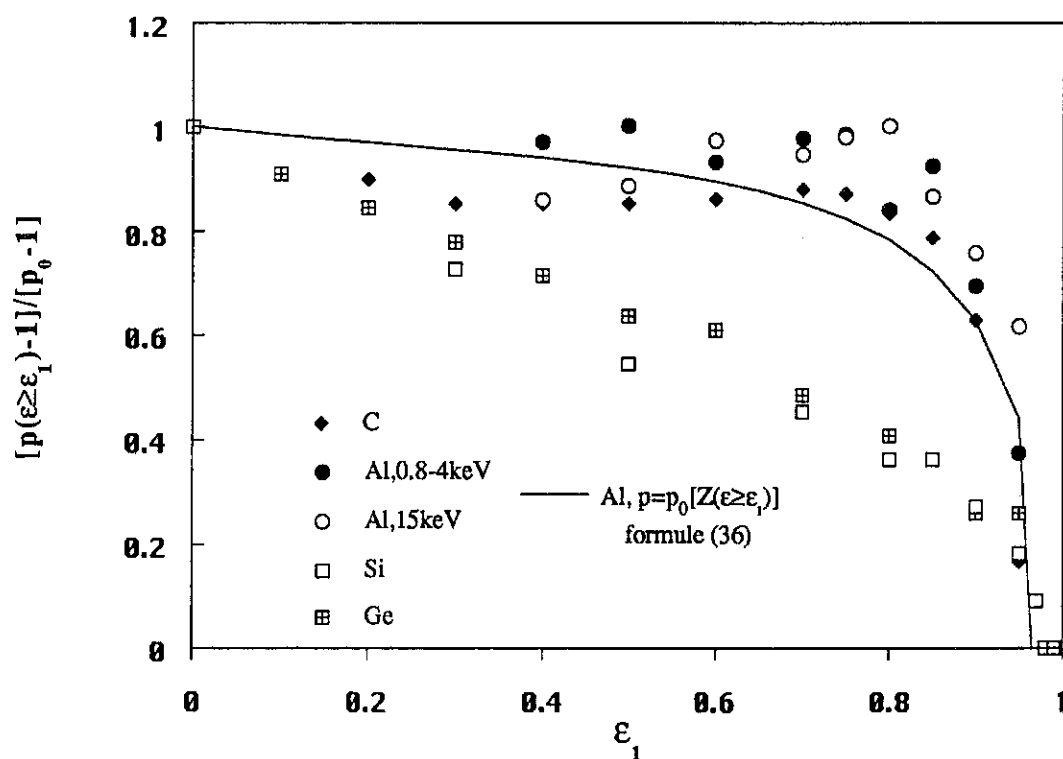


Figure 35: Comportement du paramètre de transmission partielle $p(\epsilon \geq \epsilon_1)$ d'après diverses sources de données expérimentales.

partie $\epsilon \approx 1$), ce qui explique que Fitting [29] n'ait utilisé que ces deux premiers paramètres pour caractériser ses résultats expérimentaux (cf. §B12).

C122. Le paramètre de transmission partielle $p(\epsilon \geq \epsilon_1)$.

Contrairement au cas du paramètre X , les valeurs de p que nous avons obtenues par ajustement des courbes de transmission partielle expérimentales ne permettent pas de dégager une loi empirique simple pour décrire ce paramètre. Cela est dû aux fortes disparités qui existent entre les valeurs de p qui interviennent dans les différents jeu de données, comme on peut le voir d'après la **figure 35**. Cette figure montre les variations relatives de l'écart à l'unité du paramètre $p(\epsilon \geq \epsilon_1)$, c'est-à-dire la fonction $(p-1)/(p_0-1)$, pour divers matériaux et diverses énergies réduites ϵ_1 . Pour certains éléments (C, Al), cette fonction garde une valeur proche de 1 sur une grande partie du domaine d'énergie réduite, puis s'affaisse brusquement pour les grands ϵ_1 . Pour les autres (Si, Ge), elle ne cesse de décroître depuis l'origine $\epsilon_1=0$. Pour des éléments aussi proches que Al et Si, et dans des domaines d'énergie semblables, les fonctions expérimentales varient donc très fortement.

Dans tous les cas cependant, p décroît et tend vers 1 à mesure que l'on sélectionne des groupes d'électrons dont l'énergie réduite minimale ϵ_1 se rapproche de l'unité. Cela traduit simplement le fait que cette sélection favorise à chaque fois des électrons diffusés un peu plus élastiquement.

La forte dispersion des fonctions expérimentales $p(\epsilon \geq \epsilon_1)$ que nous avons observée peut s'expliquer par des pertes d'énergie parasites qui entachent d'erreurs plus ou moins importantes les différentes mesures des distributions $g(\epsilon)$. Nous avons déjà abordé en détail ce point au §B12, en évoquant les observations faites à ce sujet par Reimer et al.[33]. Selon ces auteurs, l'élargissement des pics de transmission et les variations d'amplitude importantes que l'on observe souvent sur la partie arrière des distributions expérimentales (c'est-à-dire aux petites valeurs de ϵ) sont imputables à des collisions inélastiques parasites que subissent les électrons avant d'être détectés.

On peut se faire une idée précise du rôle joué par le paramètre p sur les distributions $g_t(\epsilon)$ en considérant l'équation (30). L'amplitude de g_t dépend, entre autre, de la dérivée $dp/d\epsilon$. Plus cette dérivée est grande aux petites énergies réduites ϵ , plus la partie arrière de $g_t(\epsilon)$ est importante et plus cette distribution s'en trouve élargie. Ainsi les distributions les plus affectées par des parasites instrumentaux seront-elles celles pour

lesquelles le paramètre p varie fortement aux petites valeurs de l'énergie réduite (Si et Ge sur la figure 35). A contrario, les distributions caractérisées par une variation plus tardive du paramètre p seront les plus fiables (C et Al).

Remarque: Les facteurs expérimentaux qui affectent la détermination de p ont aussi un effet sur celle de X . A cet égard, on s'attend à ce que la valeur α_1 du paramètre α que nous avons déterminée empiriquement au paragraphe précédent (expression (32)) soit elle aussi entachée d'erreur importante. Une détermination plus fiable de α sera effectuée par la suite (§C123).

Le faible nombre de fonctions expérimentales $p(\epsilon \geq \epsilon_1)$ fiables rend difficile l'obtention d'une loi empirique pour ce paramètre. Nous nous proposons néanmoins de l'évaluer en considérant l'analogie parfaite qui existe entre le formalisme initial (5) développé pour calculer le taux de transmission totale $\eta_t(\epsilon \geq 0)$ et celui, plus général, utilisé pour calculer la transmission partielle $\eta_t(\epsilon \geq \epsilon_1)$ (27). Dans le premier cas, les électrons traversent un matériau caractérisé par les paramètres $p_0 = p(\epsilon \geq 0)$ et $X_0 = X(\epsilon \geq 0)$. Pour un matériau de densité molaire volumique M , les électrons sont diffusés par des atomes dont la charge Z peut être retrouvée à partir de la relation (26):

$$Z = \left(\frac{1}{X} \frac{B E_0^n}{1.43 n M} \right)^{0.88} \quad (35)$$

Considérons à présent l'ensemble des électrons qui ont une énergie réduite ϵ supérieure à une valeur fixée ϵ_1 après la traversée de la cible. D'après le formalisme (27), la transmission de ces électrons s'effectue comme s'ils avaient traversé un matériau caractérisé par les paramètres effectifs $p(\epsilon \geq \epsilon_1)$ et $X(\epsilon \geq \epsilon_1)$. Statistiquement, ces électrons ($\epsilon \geq \epsilon_1$) ont subi une diffusion moins inélastique que l'ensemble des électrons d'énergies quelconques ($\epsilon \geq 0$). On peut rendre compte de ce changement en considérant que les électrons d'énergie $\epsilon \geq \epsilon_1$ ont vu des atomes plus lourds, toutes choses étant égales par ailleurs. Dans le cadre de cette hypothèse, on peut obtenir la charge $Z(\epsilon \geq \epsilon_1)$ des atomes du milieu effectif traversé par ces électrons, en introduisant l'expression de X (d'après (31)) dans (35). Il vient:

$$Z(\epsilon \geq \epsilon_1) = \frac{Z}{(1 - \gamma \epsilon^\alpha)^{0.88}} \quad (36)$$

Le paramètre $p_0[Z(\epsilon \geq \epsilon_1)]$ peut ensuite être calculé normalement en appliquant la relation (18), après avoir préalablement évalué le coefficient de rétrodiffusion $\eta_r[Z(\epsilon \geq \epsilon_1)]$

du milieu effectif. Cette dernière évaluation peut être faite, par exemple, par l'intermédiaire des formules empiriques $\eta_r(Z)$ que nous verrons au §C211.

La courbe continue représentée sur la figure 35 résulte de l'application de ce procédé (pour $Z=13$, $\alpha=\alpha_1$). On voit que, malgré les hypothèses simplificatrices utilisées, on parvient à une description qualitative assez satisfaisante du comportement de $p(\epsilon \geq \epsilon_1)$. Ces fonctions rendent notamment bien compte du fait que p varie peu à l'origine, puis tombe brusquement aux hautes énergies réduites. Il s'agit d'une amélioration par rapport à la loi (29) proposée par Makhov, qui ne prédit pas cette décroissance de p . Notons finalement que l'application de la relation (18) peut conduire à des valeurs de p en-deçà de 1. Cela ne correspond à aucune situation physique et provient du fait que cette relation empirique (18) n'a été établie que pour $\eta_r < 0.5$; son extrapolation au-delà de ces valeurs est peu fiable. Il conviendra, lors des procédures de calcul, d'attribuer à p une valeur minimale de 1.

C123. Caractéristiques des distributions calculées. Etalonnage de la fonction α .

Dans le paragraphe qui précède, nous avons abouti aux expressions (31) et (36) qui permettent de décrire les comportements des paramètres X et p . Ces deux paramètres dépendent tous les deux d'une même variable α , qui caractérise donc à elle seule entièrement les distributions, les quantités $\{x/X_0, p_0, \gamma\}$ étant par ailleurs fixées. Une première évaluation $\alpha=\alpha_1$ a été obtenue empiriquement (32), à partir d'un jeu de données expérimentales.

Le formalisme (27) peut être considéré comme valable si, lorsqu'on y introduit les paramètres X et p calculés pour $\alpha=\alpha_1$, il permet de reproduire les distributions énergétiques expérimentales $g_t(\epsilon)$ ayant initialement servi à la détermination de α .

La figure 36 présente les distributions ainsi calculées pour $\alpha=\alpha_1$ et pour des électrons d'énergies incidentes décroissantes transmis à travers une feuille d'aluminium de 220Å d'épaisseur. Ces conditions correspondent exactement à celles dans lesquelles Fitting [29] a réalisé les mesures présentées figure 8. La comparaison de ces deux séries de courbes montrent que le modèle analytique utilisé est à même de reproduire de manière satisfaisante autant les tendances qualitatives que les caractéristiques quantitatives des distributions expérimentales. Il est possible en outre d'apprécier les améliorations apportées par cette nouvelle description comparativement à la représentation initiale de Makhov (cf.figure 32), notamment en ce qui concerne les largeurs de distributions.

Nous avons ensuite testé la validité du formalisme (27) dans un large domaine de conditions ($0.5 \leq E_0 \leq 20$ keV; $13 \leq Z \leq 79$; ρx quelconque). Le fait, avéré expérimentalement, que les distributions $g_t(\epsilon)$ peuvent être représentées de manière unifiée à partir des seuls paramètres $\{x/X_0, p_0\}$ (voir §B12) nous a permis de déduire la validité globale du formalisme à partir d'un nombre retreint de tests. En effet, la représentation (27) ne fait intervenir que les paramètres x/X_0 et p_0 (excepté γ dont nous avons vu qu'il n'induisait globalement que des petites variations, souvent inférieures à la précision expérimentale). D'après la relation (24) et la figure 6, lorsque E_0 , Z , ρ et x ont les valeurs énoncées ci-dessus, x/X_0 et p_0 varient dans le domaine suivant: $\{0 < x/X_0 < 2; 1.2 < p_0 < 2.5\}$.

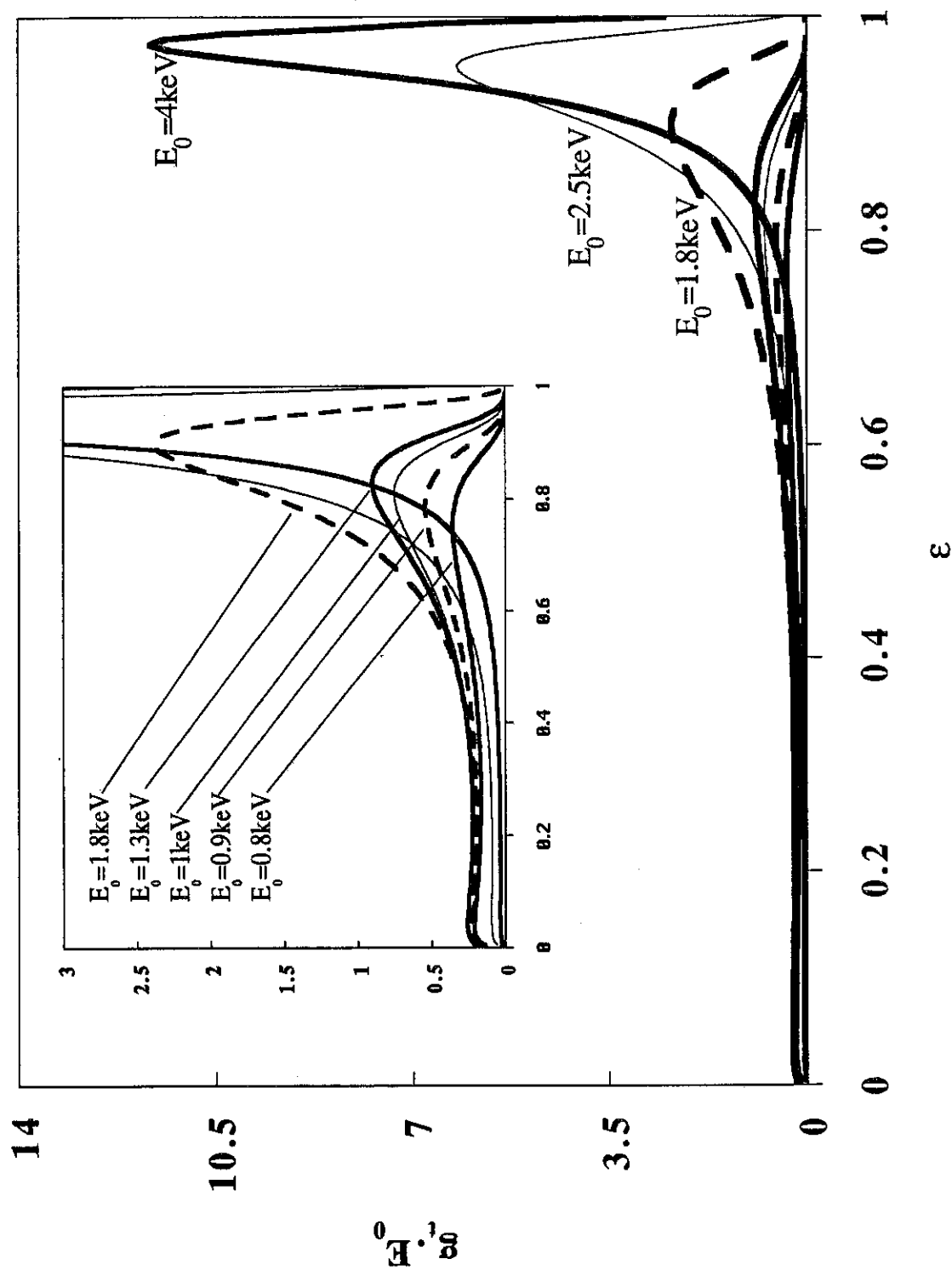
Afin de confronter de manière synthétique les fonctions $g_t(\epsilon)$ expérimentales et calculées, nous comparons les énergies réduites moyenne ϵ_m et la plus probable ϵ_p qui leur sont associées (cf. §B12). On peut considérer, en première approche, que le couple $\{\epsilon_m, \epsilon_p\}$ contient à lui seul suffisamment d'informations pour caractériser les distributions, surtout si l'on tient compte de l'importance des incertitudes expérimentales qui existent sur ces dernières.

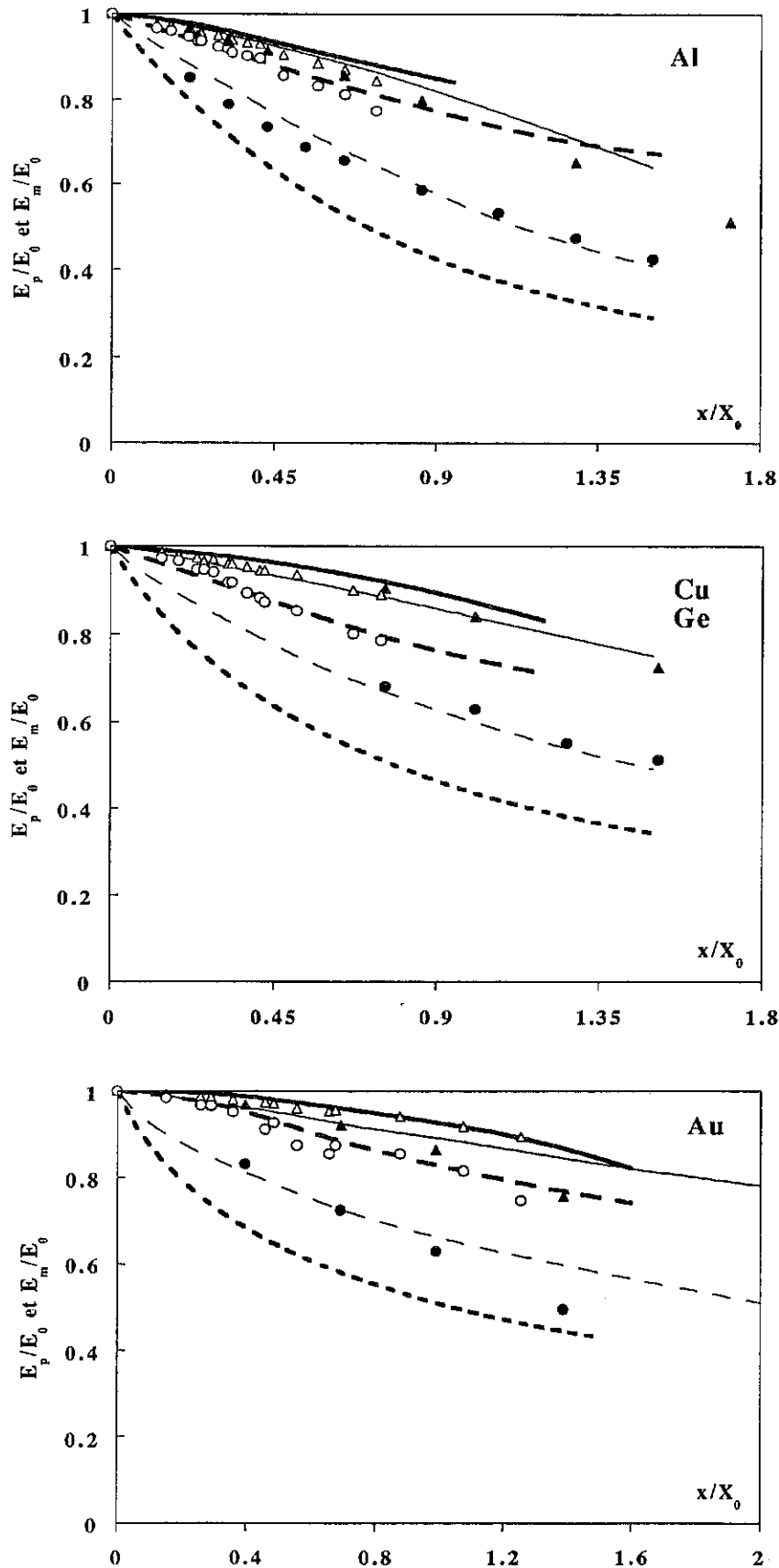
Il est possible d'apprécier les performances du modèle proposé d'après les figures 37 a, b, c, où nous présentons simultanément les valeurs mesurées et calculées des couples $\{\epsilon_m, \epsilon_p\}$ pour un très large éventail de conditions: $\{0.1 < x/X_0 < 2; 1.2 < p_0 < 2.3\}$. On peut constater que le modèle empirique proposé, utilisé avec $\alpha = \alpha_1$ (traits fins continus et interrompus sur les figures), restitue de manière satisfaisante les caractéristiques des distributions expérimentales dont il est issu (points sombres sur les figures), et ce qu'il s'agisse de cibles de numéros atomiques faibles (figure a), moyens (b) ou grands (c). Il est également possible d'apprécier l'amélioration sensible apportée par notre modèle comparativement à celui de Makhov (traits épais interrompus courts; $\alpha = n, p = p_0$), qui sous-estime systématiquement l'énergie moyenne des électrons.

Les figures 37 rendent également compte des résultats expérimentaux rapportés par Reimer et al.[33] (points clairs). Des différences notables y apparaissent entre ces données et celles de Fitting. En particulier, l'énergie réduite moyenne prend des valeurs sensiblement plus élevées. Ces observations appellent les remarques suivantes:

1°) Bien que les résultats de Reimer aient été obtenus pour trois énergies très distinctes ($E_0 = 20, 30$ et 40 keV), toutes les données concernant un élément particulier se rassemblent autour de courbes $\epsilon_m(x/X_0)$ et $\epsilon_p(x/X_0)$ bien définies. Le principe de la

Figure 36: Distributions en énergie d'électrons transmis à travers une lame d'aluminium de 220Å à diverses énergies incidentes; calculs effectués à partir de la formule (30), en utilisant respectivement les expressions (31) et (36) pour le calcul de X et p, avec $\alpha=\alpha_1$.





Figures 37: Energies réduites moyennes $\epsilon_m = E_m/E_0$ et les plus probables $\epsilon_p = E_p/E_0$ des électrons transmis à travers des lames de matériaux légers (Al), moyens (Cu, Ge) et lourds (Au), en fonction de l'épaisseur réduite x/X_0 . Points = expériences: **Ronds** = ϵ_m , **Triangles** = ϵ_p ; points sombres d'après Fitting [29], points clairs d'après Reimer et al. [33]. Courbes = formalisme (27): Courbes tiretées = ϵ_m ; — —, $\alpha = \alpha_R$; - - , $\alpha = \alpha_1$; - - , $\alpha = n$. Courbes continues = ϵ_p ; — — , $\alpha = \alpha_R$; — — , $\alpha = \alpha_1$.

normalisation des distributions en fonction de x/X_0 n'est donc pas remis en cause par ces disparités, puisqu'on le retrouve au niveau interne pour chacun des deux auteurs.

2°) Les différences sont beaucoup plus marquées pour ϵ_m que pour ϵ_p . Cela indique que c'est surtout la partie arrière des distributions qui diffère d'un auteur à l'autre. Ainsi que nous l'avons déjà indiqué (voir §B12), Reimer et al. attribuent ces disparités à des facteurs instrumentaux parasites. Pour effectuer leurs mesures, ces auteurs utilisent un dispositif expérimental qui leur permet de s'affranchir quasi-totalement de ces parasites. Notons que leurs résultats expérimentaux pour ϵ_m sont en bon accord avec la théorie du ralentissement moyen de Bethe (cf. §A2). Tout cela nous amène à considérer que leurs distributions sont les plus aptes à fournir un étalonnage performant pour notre modèle.

Reimer et al. ne présentent explicitement que peu de distributions $g_t(\epsilon)$, mais ils fournissent en revanche beaucoup de données concernant les énergies moyennes et plus probables (pour Al, Cu, Ag, Au; 20-40 keV). Nous avons donc cherché à déterminer une nouvelle fonction α directement à partir des valeurs de ϵ_m et ϵ_p rapportés par ces auteurs. Un bon ajustement a été réalisé en prenant:

$$\alpha = \alpha_R = \exp \left[1.5 \left(\frac{x}{X_0} \right)^{-\left(0.73 p_0^{-5/2}\right)} \right] \quad (37)$$

La bonne adéquation obtenue, pour ces valeurs de α , avec les mesures de Reimer et al. est mise en évidence sur les figures 37 a, b et c (traits épais continus et interrompus). Nous donnons aussi, sur les **figure 38 a et b**, des comparaisons directes entre la forme des fonctions g_t ainsi calculées et celle des distributions rapportées par ces auteurs pour Al et Au à 20.2 et 20.5 keV. Pour faciliter ces comparaisons, les distributions expérimentales et calculées sont ici normalisées au sommet.

Comparativement à l'approximation du ralentissement moyen, où le spectre électronique est simplement représenté par un pic de Dirac situé en $\epsilon = \epsilon_m$, la méthode que nous proposons doit permettre de meilleures interprétations des phénomènes physiques induits par les électrons transmis.

En résumé, nous avons obtenu une description analytique pour la fonction de distribution en énergie des électrons transmis g_t , sous la forme de l'expression (30). Les paramètres fondamentaux x/X et p sont respectivement obtenus à l'aide des relations (31) et (36), qui ne dépendent que de E , E_0 , x/X_0 , et p_0 . D'après leurs définitions (23) et

(18), ces deux derniers paramètres ne dépendent que de E_0 , ρx , et $\eta_r(E_0, Z)$. Finalement, la représentation obtenue pour g_t ne dépend donc que des grandeurs de base que sont E , E_0 , Z et ρx .

C13. Accroissement du trajet moyen $\langle dy/dx \rangle_t$.

C131. Cas des hautes énergies.

L'étude expérimentale la plus complète concernant les répartitions angulaires transmises a été réalisée pour des électrons de hautes et très hautes énergies ($E_0 > 50$ keV) par l'équipe de Soum et al. [25]. Ces auteurs ont pu rendre compte de manière satisfaisante de leurs mesures, effectuées pour $0^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$, en utilisant une loi gaussienne pour décrire la fonction de répartition angulaire normalisée:

$$T_N(\theta) = \exp(-v^2) \quad (38)$$

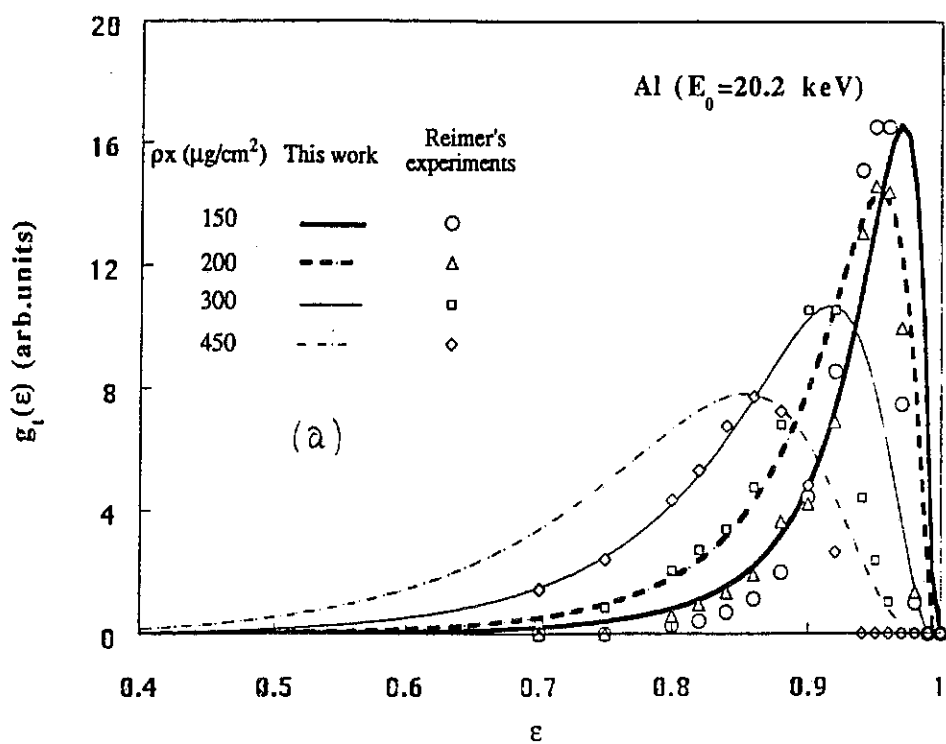
avec

$$v = \frac{\theta}{\sqrt{2} \theta_p \tan \theta_p}, \quad \theta \text{ (radians)}$$

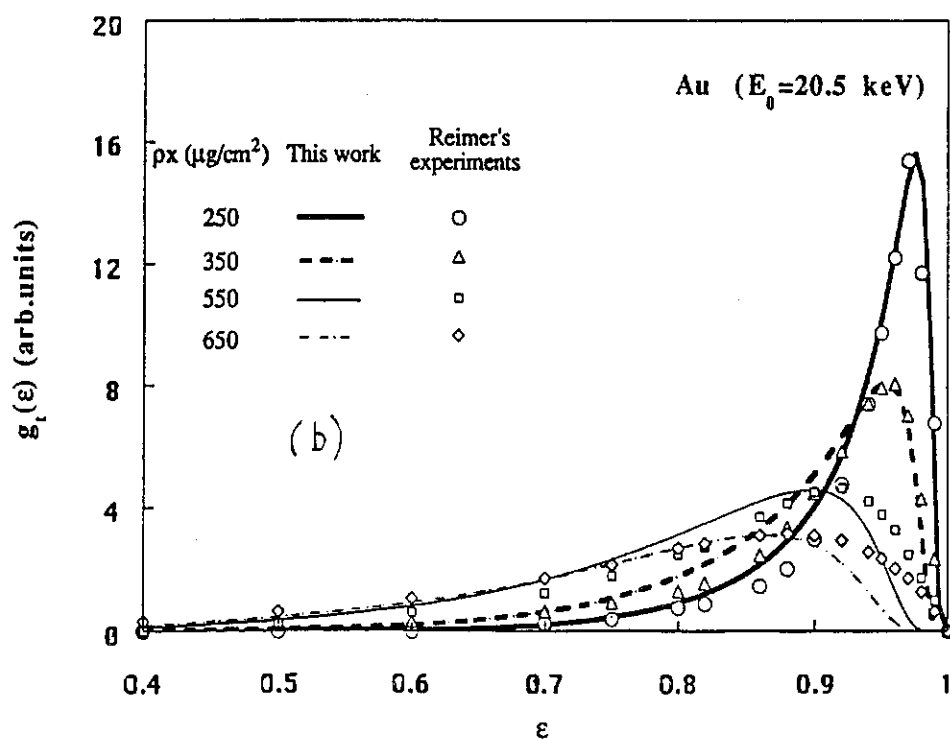
θ_p étant l'angle de diffusion le plus probable. Des exemples de répartitions T_N ainsi calculées sont présentées sur la figure 39 pour différentes valeurs de θ_p (traits continus épais). Nous savons qu'après la traversée d'une certaine épaisseur de matériau x_D , les distributions angulaires transmises à haute énergie saturent, l'angle de diffusion le plus probable se fixant alors autour de $\theta_p = 35^\circ$. La répartition à saturation en $T_N(\theta) = \cos^2(\theta)$ prévue par la théorie de Bothe [54] (traits interrompus épais sur la figure 39) est alors bien vérifiée.

L'inconvénient de la formulation gaussienne (38) est qu'elle n'est valable que pour des angles de diffusion inférieurs à 70° . Au-delà, $T_N(\theta)$ est surévalué. Notamment, cette loi gaussienne prévoit $T_N(90^\circ) > 0$, ce qui n'a pas de sens physique. L'utilisation de cette loi pour le calcul du trajet moyen dy des électrons dans la tranche dx risque donc d'introduire des erreurs d'autant plus importantes $y(x)$ augmente très vite aux grands angles ($dy/dx = 1/\cos\theta$).

Pour éliminer ce défaut nous avons cherché des fonctions capables de reproduire la loi gaussienne en-deçà de 70° , et qui aient un comportement réaliste au-delà de cette



Figures 38: Distributions énergétiques d'électrons de 20 keV transmis au travers de lames d'Al (a) et d'Au (b). Comparaisons entre les données expérimentales de Reimer et al. [33], et les distributions calculées à partir de (30), avec $\alpha = \alpha_R$.



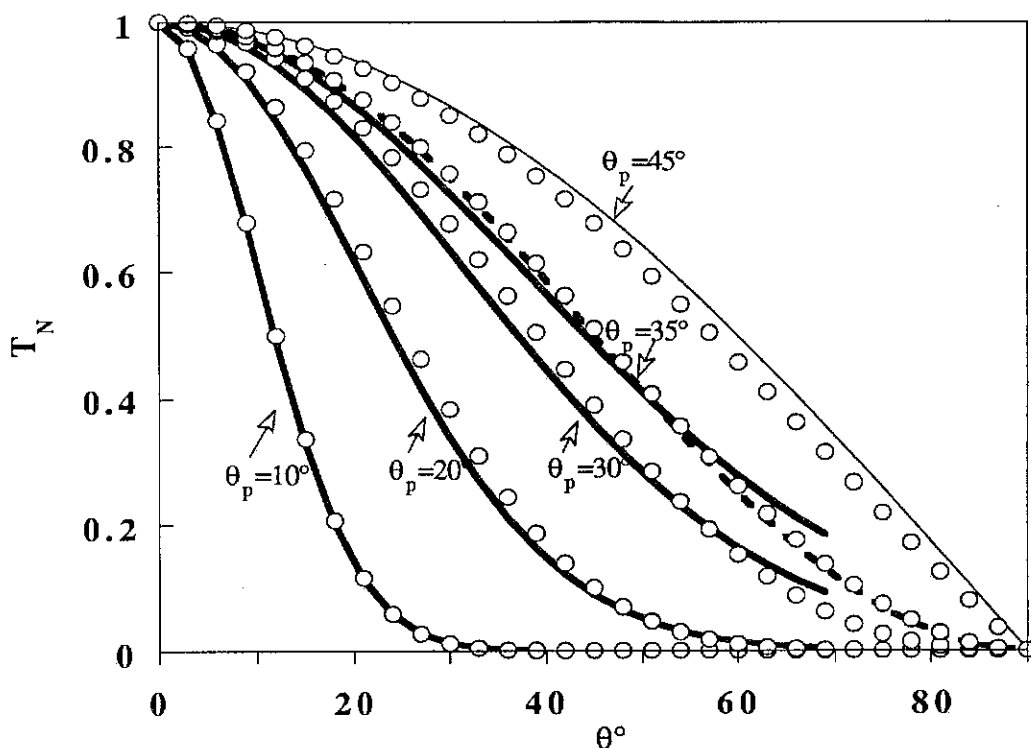


Figure 39: Allures des répartitions angulaires des électrons transmis pour diverses valeurs de l'angle de diffusion le plus probable θ_p : —, loi gaussienne [25]; \circ , loi en $\cos^4(\theta)$ =formule (39). Lois théoriques à saturation: ---, loi de Bothe en $\cos^2(\theta)$; —, loi de Bethe en $\cos(\theta)$.

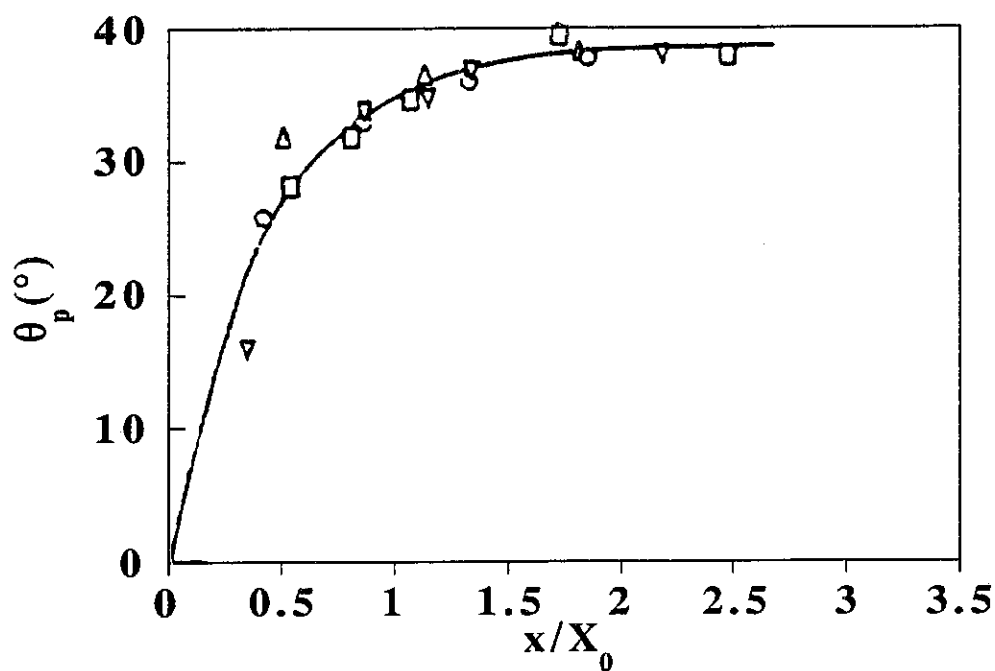


Figure 40: Angle de diffusion le plus probable θ_p à basse énergie, en fonction de l'épaisseur réduite x/X_0 . —, formule (42). Points: cf. figure 16.

valeur. Nous nous sommes aperçus que ces conditions pouvaient être réalisées de manière très simple à l'aide des fonctions suivantes:

$$T_N(\theta) = \cos^t(\theta) \quad (39)$$

$$\text{pour} \quad t = \frac{0.283}{(1 - \cos \theta_p)^{1.125}} \quad (40)$$

La figure 39 rend compte de l'accord entre ces fonctions (points clairs sur la figure) et la théorie gaussienne pour différentes valeurs de θ_p inférieures à 35° . Outre que nous avons cette fois réalisé la condition $T_N(90^\circ)=0$, cette description présente l'avantage de pouvoir s'appliquer pour la description des répartitions saturées à basse énergie. En effet, ainsi que nous l'avons déjà indiqué (cf.§B13), les distributions angulaires à basse énergie saturent selon une loi en $T_N(\theta)=\cos(\theta)$, prévue par la théorie de Bethe [55]. Cette loi conduit à la valeur de saturation $\theta_p=45^\circ$; La figure 39 montre que la description de ce phénomène apportée par notre formulation (39) est satisfaisante.

Dans leurs travaux, Soum et al. [25] proposent une expression pour calculer l'angle θ_p à très haute énergie ($E_0 > 50$ keV). Pour des énergies plus modérées, (domaine de la micro-sonde électronique), on peut tirer θ_p directement à partir des travaux de Cosslett et al. [16], ou bien utiliser des expressions empiriques, comme celle proposée par August et al. [56].

Lorsque la fonction de répartition angulaire a la forme que nous proposons (expression (39)), l'accroissement du trajet moyen s'exprime de manière simple, comme suit (cf.§B13):

$$\left\langle \frac{dy}{dx} \right\rangle_t = \left\langle \frac{1}{\cos \theta} \right\rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} \cos^{t-1} \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} \cos^t \theta \sin \theta d\theta} = 1 + \frac{1}{t} \quad (41)$$

On retrouve ainsi les valeurs à saturation $\langle dy/dx \rangle_t^s = 3/2$ et 2 observées expérimentalement (cf.§B13), respectivement à haute ($t^s=2$) et basse énergie ($t^s=1$). L'excédent à l'unité $\Delta=1/t$ de $\langle dy/dx \rangle_t$ caractérise la dispersion angulaire du faisceau transmis.

C132. Cas des basses énergies.

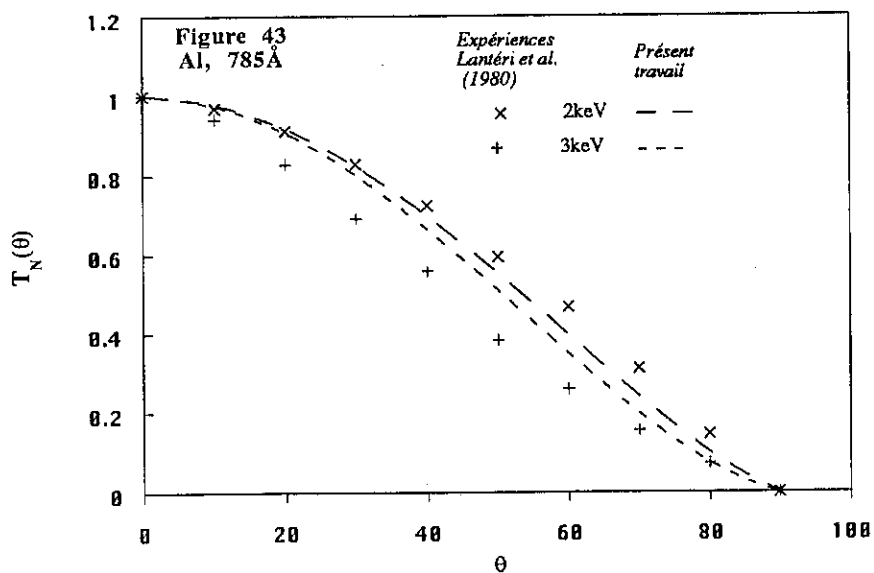
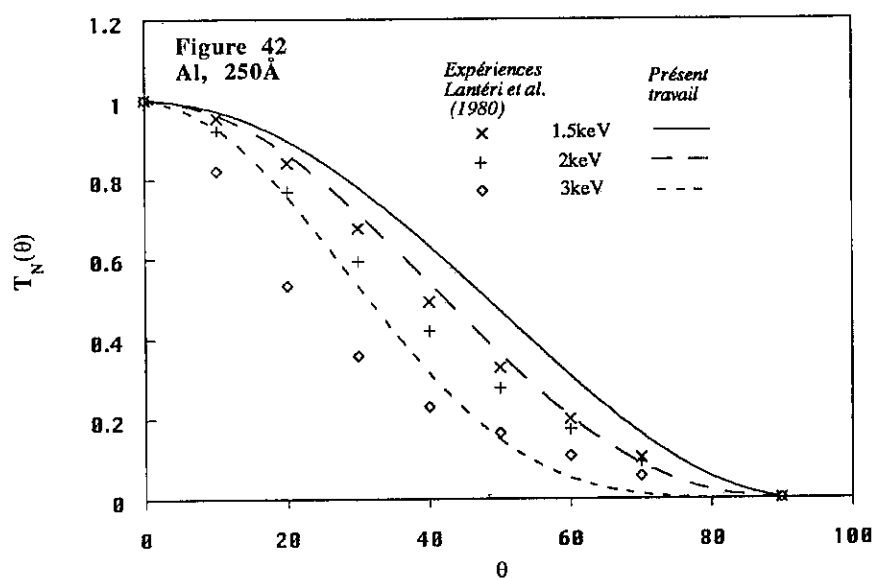
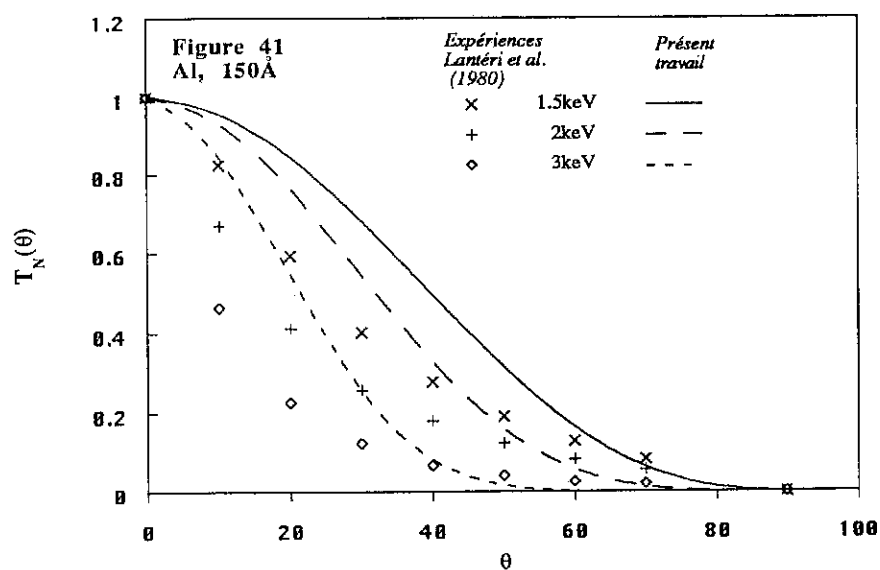
Nous avons vu que les processus de diffusion dépendent de l'énergie et qu'ils doivent être traités différemment lorsque E_0 diminue en-deçà de 5 keV. Ainsi, d'après les figures 16 qui rapportent des résultats dus à Cosslett et al. [16], θ_p ne dépend que de l'épaisseur massique ρx à 5 keV et non plus du matériau Z traversé, comme c'est le cas aux plus hautes énergies. Il s'ensuit que, en vertu de la relation de proportionnalité (24) liant l'épaisseur massique à l'épaisseur réduite pour E_0 donnée, on peut relier θ_p directement à x/X_0 à basse énergie. La figure 40 restitue les résultats de Cosslett et al., obtenus à basse énergie (voir figure II.16 d), mais en les représentant cette fois en fonction de x/X_0 . Nous avons trouvé que l'ensemble des données pour divers matériaux, Al, Cu, Ag et Au, s'y agencent de manière satisfaisante autour de la courbe suivante (courbe continue sur la figure 40):

$$\theta_p(\rho x) \equiv \theta_p\left(\frac{x}{X_0}\right) = \theta_{\max} \left[1 - \exp\left(-2.4 \frac{x}{X_0}\right) \right] \quad (42)$$

Afin de voir dans quelle mesure le modèle de répartition angulaire en $\cos^4(\theta)$ que nous avons proposé à haute énergie peut s'appliquer à basse énergie, nous le comparons sur les figures 41, 42 et 43 aux résultats expérimentaux de Lantéri, Bindi et Rostaing [31], obtenus à basse énergie ($1 \leq E_0 \leq 3$ keV), pour des lames d'aluminium d'épaisseurs croissantes. Les valeurs de θ_p que nous utilisons sont celles tirées des expériences de Cosslett par l'intermédiaire de la formule (42) (traits continus et interrompus sur les figures 41-43).

Plus la répartition angulaire est étalée (c'est-à-dire plus on se rapproche de la saturation), plus la description obtenue est satisfaisante, ainsi que l'atteste la figure 43. Des disparités plus importantes apparaissent lorsque le faisceau transmis est moins diffusé (voir figures 41 et 42). Les répartitions expérimentales favorisent alors nettement plus les grands angles de diffusion que ne le font les distributions en $\cos^4(\theta)$. Ces dernières ne paraissent donc pas appropriées à la description des répartitions à basse énergie. Ces changements qualitatifs s'expliquent par le fait que la section efficace élastique augmente fortement lorsque E_0 diminue en-deçà de 5 keV (cf. §A). Il s'ensuit que l'angle moyen de diffusion s'accroît de manière significative, ce qui a pour effet d'augmenter $T_N(\theta)$ aux grands angles.

Cet accroissement de la diffusion angulaire a pour conséquence d'augmenter notablement le facteur d'accroissement du trajet moyen $\langle dy/dx \rangle_t = 1 + \Delta(\rho x)$ des électrons à une profondeur réduite donnée. La figure 44 montre le rapport des excédents à l'unité



Figures 41, 42 et 43: Répartitions angulaires des électrons transmis à travers des lames d'aluminium d'épaisseurs croissantes (Fig. 41, $x=150\text{\AA}$; fig. 42, $x=250\text{\AA}$; fig. 43, $x=785\text{\AA}$), à basse énergie. Points et croix: expériences, d'après [31]. Courbes: formule (39) avec θ_p donné par (42).

$\Delta(\rho x)$ expérimentaux (d'après les distributions des figures 41-43, ainsi que celles également rapportées par Lantéri et al. [32] pour des lames de cuivre et d'argent) et calculés ($\Delta=1/t$, d'après (41)). Bien que le nombre de données soit faible, on peut, d'après cette figure, apprécier l'amplitude des changements par rapport au cas des hautes énergies, notamment aux petites épaisseurs réduites. Les seules données qui soient situées dans le domaine où ces changements sont sensibles concernent l'aluminium. On peut cependant penser que, à l'instar de l'angle de diffusion le plus probable θ_p (cf. figure 40), les répartitions angulaires à basse énergie sont indépendantes du matériau pour une épaisseur réduite donnée. De ce fait, la quantité Δ l'est aussi, et on peut déduire empiriquement de la figure 44 (courbe continue sur la figure) un facteur général de correction $\Delta^{\text{exp}}/(1/t)$, valable entre 1 et 3 keV, pour $x/X_0 > 0.2$:

$$\frac{\Delta^{\text{exp}}}{1/t} = 1 + \Gamma \left(\frac{x}{X_0} \right) \approx 1 + \frac{16}{\left(\frac{x}{X_0} + 1 \right)^9} \quad (43)$$

Dans ces conditions, le facteur d'accroissement du trajet moyen s'écrit:

$$\left\langle \frac{dy}{dx} \right\rangle_t^{1-3\text{keV}} = 1 + \Delta^{\text{exp}} = 1 + \frac{1 + \Gamma}{t} \quad (44)$$

Sur la figure 45 nous comparons les valeurs de $\langle dy/dx \rangle_t = 1 + \Delta$, non corrigées ($\Gamma=0$), aux valeurs calculées avec la correction basse énergie (43). Ces courbes sont calculées à partir de valeurs de θ_p tirées de l'expression (42) et pour un angle de saturation $\theta_{\text{max}}=40^\circ$, valeur trouvée expérimentalement à basse énergie par Cosslett. Il apparaît que la correction ainsi apportée peut aller jusqu'à environ un quart du trajet moyen des électrons transmis, lorsque $x/X_0 \approx 0.2$. Remarquons que nous avons extrapolé la courbe corrigée en-deçà de $x/X_0=0.2$, alors qu'il n'existe aucune donnée expérimentale dans ce domaine pour justifier cette extension. Les erreurs ainsi provoquées ne doivent toutefois pas être trop importantes, du fait de la faible diffusion à ces épaisseurs (cf. figure 40).

La correction Γ dépend de E_0 : elle est nulle à très haute énergie, où nous avons vu que le modèle en $\cos^4(\theta)$ est utilisable. Un bon indicateur pour savoir si les répartitions angulaires sont sensiblement modifiées par rapport au domaine des très hautes énergies est la valeur de l'angle de saturation θ_{max} . Tant que celui-ci reste aux alentours de 35° , le modèle $\cos^4(\theta)$ est applicable sans correction. Cosslett et al. ont montré que pour des électrons de 10 keV et plus, θ_{max} n'excède pas 38° , de sorte qu'il est probable que Γ

reste petit dans cette région. Entre 3 et 10 keV, Γ prend des valeurs intermédiaires entre zéro et celles de la relation (43).

En première approximation, nous choisirons pour notre part d'étendre le domaine d'application de l'expression empirique (43) obtenue pour Γ à l'ensemble de nos conditions expérimentales, c'est-à-dire entre 0.5 et 5 keV.

C2. Rétrodiffusion.

C21. Coefficient de rétrodiffusion η_r .

C211. Cibles massives sous incidence normale ($\beta=0^\circ$).

Des formules empiriques ont été proposées, qui décrivent les coefficients de rétrodiffusion à haute énergie. Une des plus simples a été établie par Soum et al. [25]:

$$\eta_r = \frac{1}{2^d \sqrt{Z}} \quad (45)$$

où d est compris entre 9.0 et 9.8

Sur la **figure 46 a** nous illustrons cet accord en superposant les données expérimentales fournies par Fitting ([23], $10 < E_0 < 100$ keV) et la courbe calculée à l'aide de la formule (45), pour $d=9.4$.

Pour le domaine des basses énergies, les représentations empiriques proposées dans la littérature sont plus rares [40, 57], et aucune ne descend en-deçà de 2 keV. Comme notre domaine d'étude s'étend jusqu'à 0.5 keV, et que les formules précédemment citées n'y sont pas extrapolables du fait du comportement particulier de η_r à ses énergies, nous avons établi une loi empirique, qui tient compte des données expérimentales en dessous de 2 keV. Nous avons proposé de décrire le coefficient de rétrodiffusion de la manière suivante [58]:

$$\eta_r = b [1 - \exp(-6.6 \cdot 10^{-3} b^{-5/2} Z)] \quad (46)$$

$$\text{avec } b = 0.40 + 0.065 \ln(E_0/1\text{keV})$$

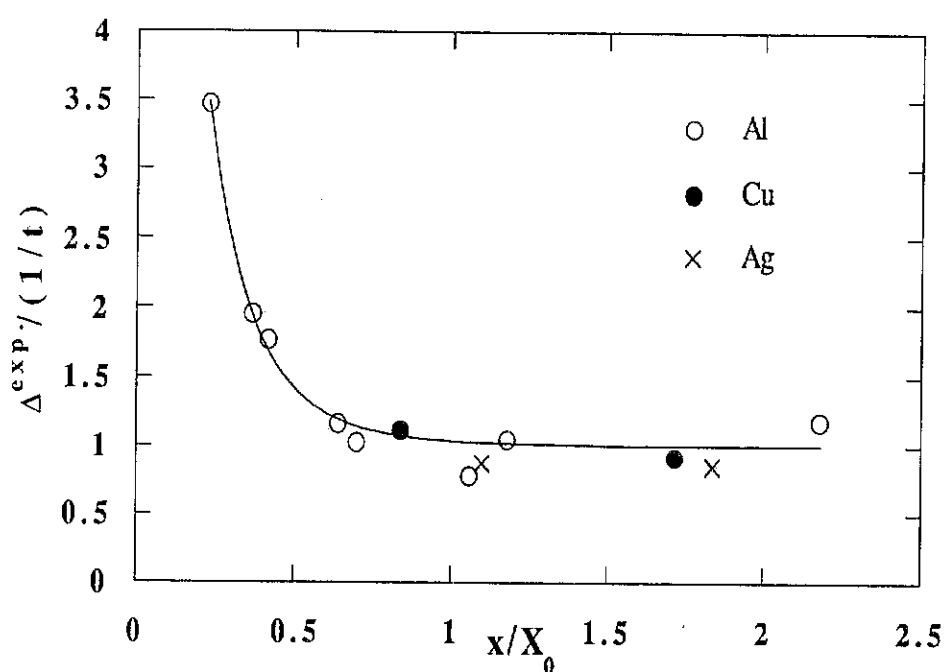


Figure 44: Quotient des excédents à l'unité Δ des trajet moyens basse énergie (expérimentaux) et calculés (par extrapolation de la formule (39)). Points et croix déduits des résultats expérimentaux de Lantéri et al. [31,32]; courbe : formule (43).

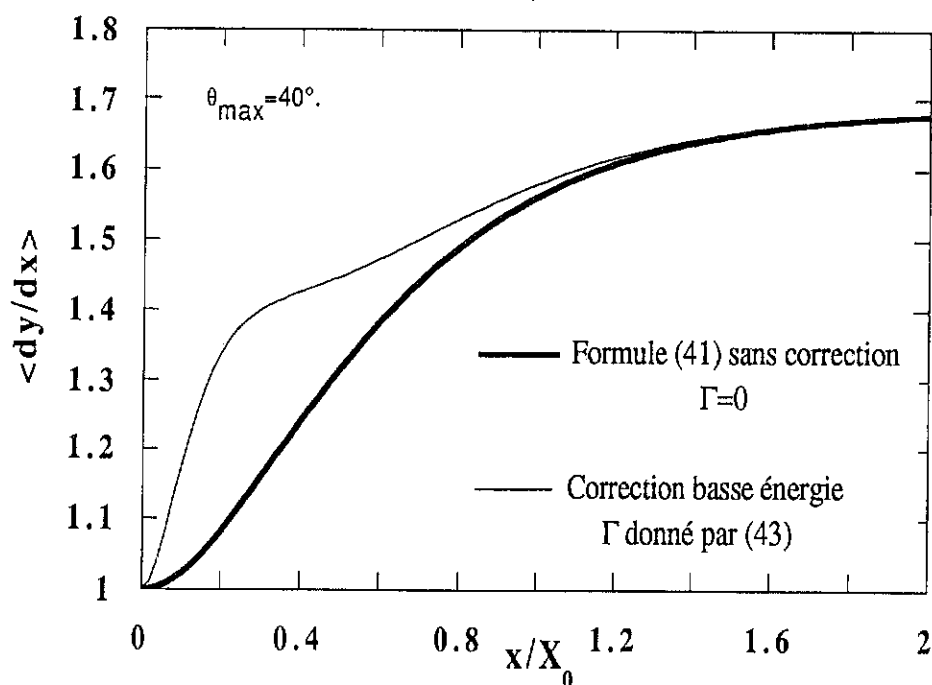
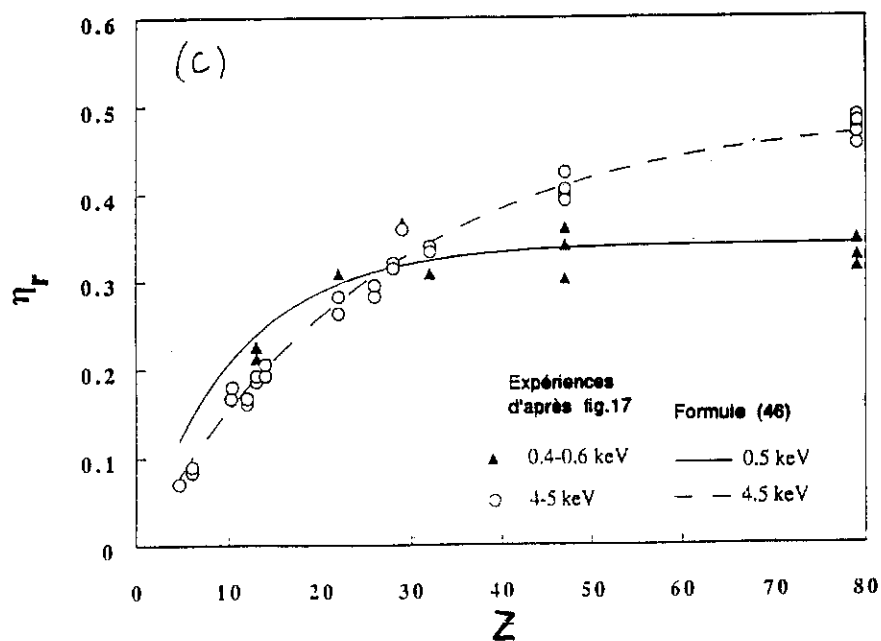
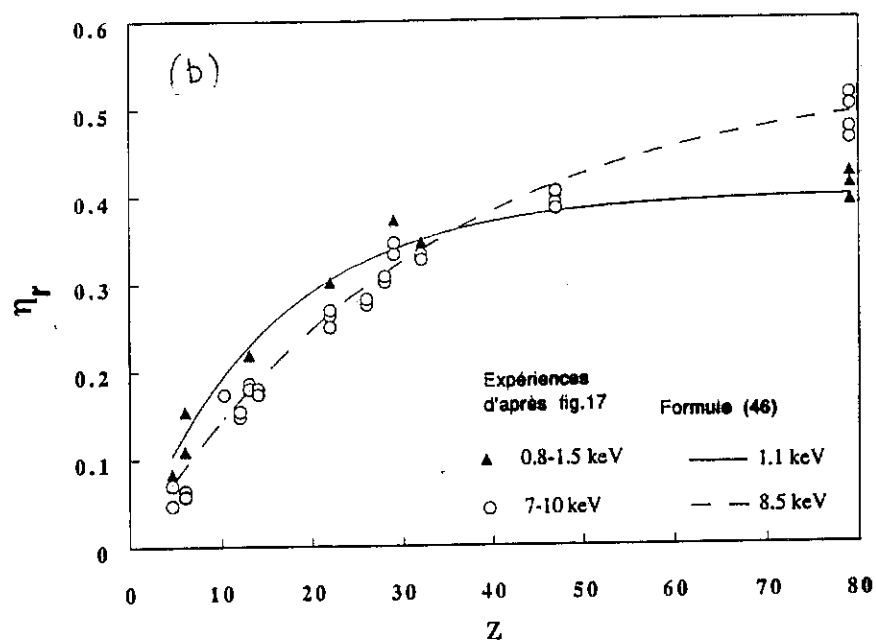
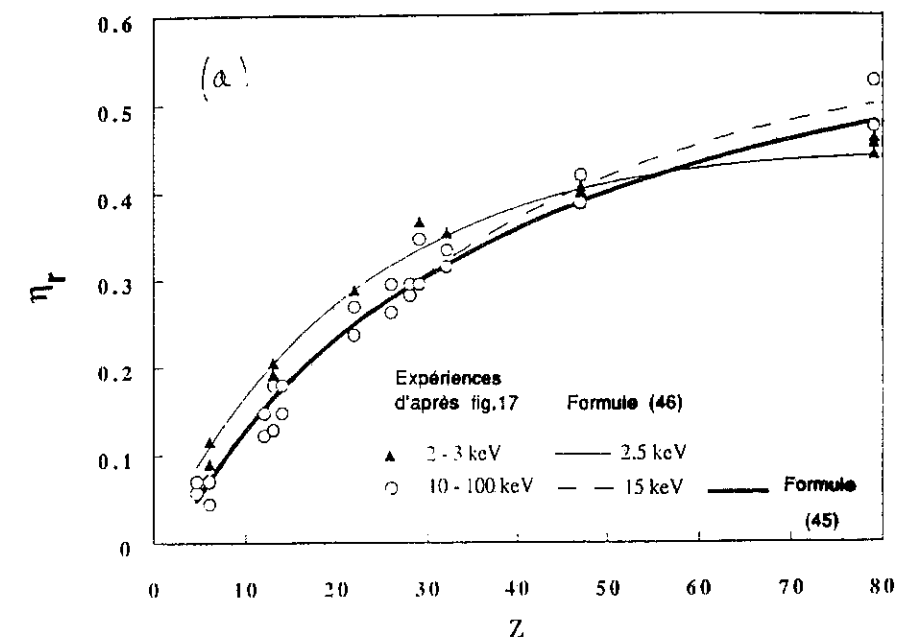


Figure 45: Facteur d'accroissement du trajet moyen $\langle dy/dx \rangle_t$ des électrons transmis, en fonction de l'épaisseurs réduite x/X_0 : différence entre les cas des basses et des hautes énergies.



Figures 46: Variations de la fonction $\eta_r(Z)$ en fonction de l'énergie incidente E_0 . Points expérimentaux extraits de [23].

Sur les figures 46 a, b et c, les courbes correspondant à la relation (46) sont comparées aux valeurs expérimentales fournies par Fitting [23] pour différents domaines d'énergie. On voit qu'elles donnent des résultats satisfaisants dans toute la gamme $0.5 \leq E_0 \leq 15$ keV.

C212. Cibles massives sous incidences obliques ($\beta > 0^\circ$).

D'après (19), le coefficient de rétrodiffusion sous incidence oblique, η_r^β , peut être déterminé si on connaît le paramètre A_0 . Afin de quantifier A_0 , nous avons repris les valeurs expérimentales rapportées figure 20, en les groupant cette fois non plus selon l'élément Z constituant la cible, mais selon l'énergie incidente E_0 pour laquelle ils avaient été acquis. Le résultat de cette procédure est présenté figure 47. Nous nous sommes aperçus qu'il était possible d'en rendre compte de manière simple et satisfaisante comme suit:

$$A_0 = -\zeta(E_0) \ln(\eta_r^0) \quad (47)$$

avec

$$\begin{aligned} \zeta(E_0) &= 1 - e^{-(d E_0)^{0.25}} \\ d &= 11.2 \text{ (keV)}^{-1} \end{aligned} \quad (48)$$

Ces fonctions sont représentées figure 47 par les courbes continues et interrompues. En introduisant dans (19) l'expression de A_0 ainsi proposée, nous obtenons finalement pour le coefficient de rétrodiffusion sous incidence β la formulation générale suivante:

$$\eta_r^\beta = (\eta_r^0)^{[1 - \zeta(1 - \cos\beta)]} \quad (49)$$

Nous comparons sur la figure 48 les valeurs des rapports η_r^β / η_r^0 déduits de la formule (49) d'une part (courbes), et de l'expérience d'autre part (points, [42]), pour deux matériaux très différents (B et Au). La description (49) y est correcte pour $\{0 \leq \beta \leq 60^\circ, 0.5 \leq E_0 \leq 10 \text{ keV}\}$. Elle devrait l'être également pour des énergies plus importantes car les variations qu'elle prévoit avec E_0 au-delà de 10 keV deviennent insignifiantes, conformément à ce qui est observé expérimentalement.

C213. Films minces non supportés.

Sogard [59] a montré qu'il était possible de rendre compte de l'allure des courbes $\eta_r(x)$ de manière simple à l'aide de fonctions du type:

$$\eta_r(x) = \eta_r(\infty) \tanh(c_1 s + c_2 s^2) \quad (50)$$

avec $c_1=0.473$ et $c_2=0.0782$.

$s=x/x_{1/2}$ est une variable réduite dans laquelle l'épaisseur est rapportée à l'épaisseur critique $x_{1/2}$ pour laquelle $\eta_r(x)=\eta_r(\infty)/2$. Dans cette description, la dépendance en énergie est contenue dans la fonction $x_{1/2}$, de sorte que les courbes $\eta_r(s)/\eta_r(\infty)$ présentées **figure 49** sont considérées comme indépendantes de l'énergie incidente ($20 < E_0 < 53$ keV). On peut voir sur cette figure que la quasi-totalité des électrons rétrodiffusés provient des profondeurs $x < 2x_{1/2}$. Sogard propose une expression pour $x_{1/2}$, qu'il dérive de la théorie de Everhart [13] en l'ajustant sur les données expérimentales:

$$x_{1/2}^{\text{\AA}} = \frac{10 \eta_r(\infty) A E_0^2}{\rho Z^2 [a(Z) E_0 + b(Z)]} \quad (51)$$

où a et b sont des paramètres ajustés:

$$a(Z) = (0.040Z + 4.34) \cdot 10^{-5}$$

$$b(Z) = (-0.0417Z + 5.74) \cdot 10^{-3}$$

ρ est en g/cm^3 et E_0 en keV. Cette formule n'est *a priori* pas transposable aux basses énergies car le formalisme d'Everhart dont elle procède utilise la section efficace de Rutherford écrantée dont nous avons vu l'inopportunité aux basses énergies. Ce point sera confirmé dans la suite.

Le fait que la forme des courbes $\eta_r(x)$ puisse être normalisée par rapport à une variable convenablement choisie a été également vérifié pour des énergies inférieures par Vyatskin et al. ([15, 28], $0.5 < E_0 < 30$ keV). Ces auteurs ne normalisent pas leurs courbes par rapport à s , mais utilisent la variable réduite x/x_m , où x_m est le parcours projeté moyen des électrons, défini par:

$$x_m = \int_0^{\infty} x \left(-\frac{\partial \eta_t}{\partial x} \right) dx \quad (52)$$

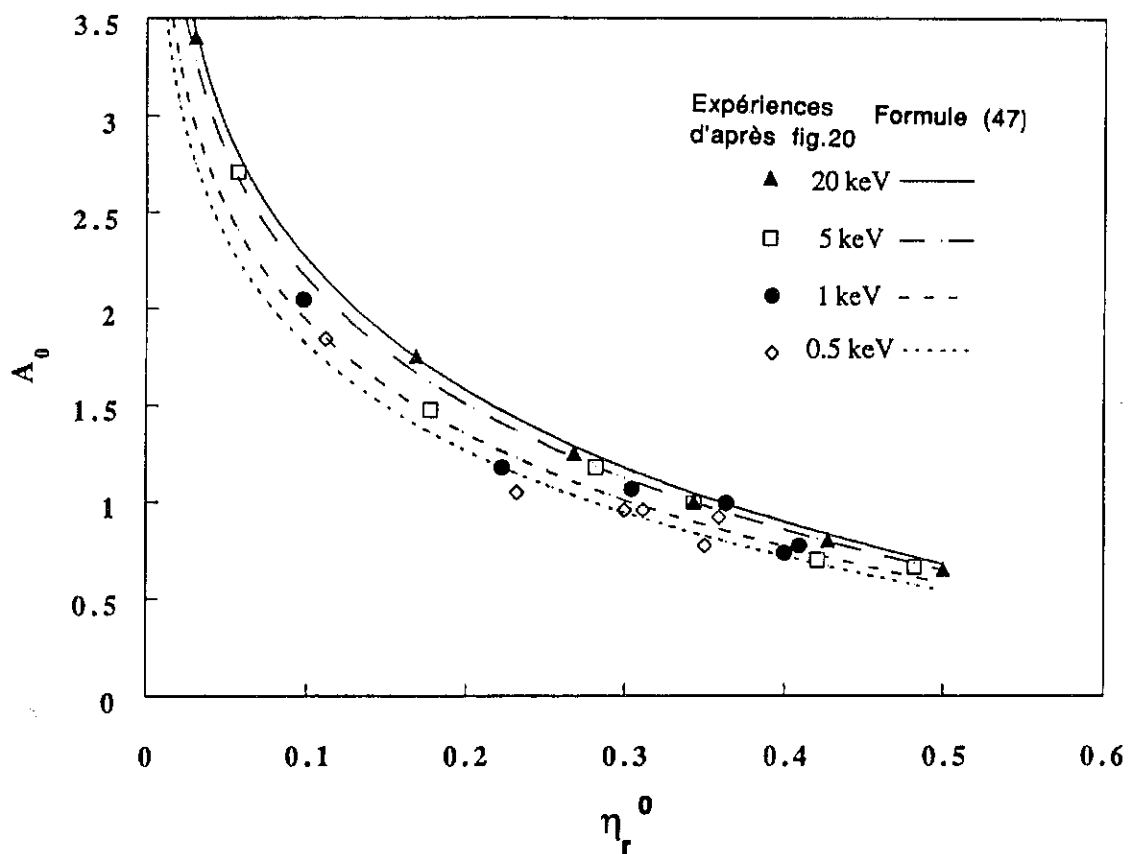


Figure 47: Prise en compte de la variation du paramètre A_0 avec l'énergie incidente. Points expérimentaux extraits de [42].

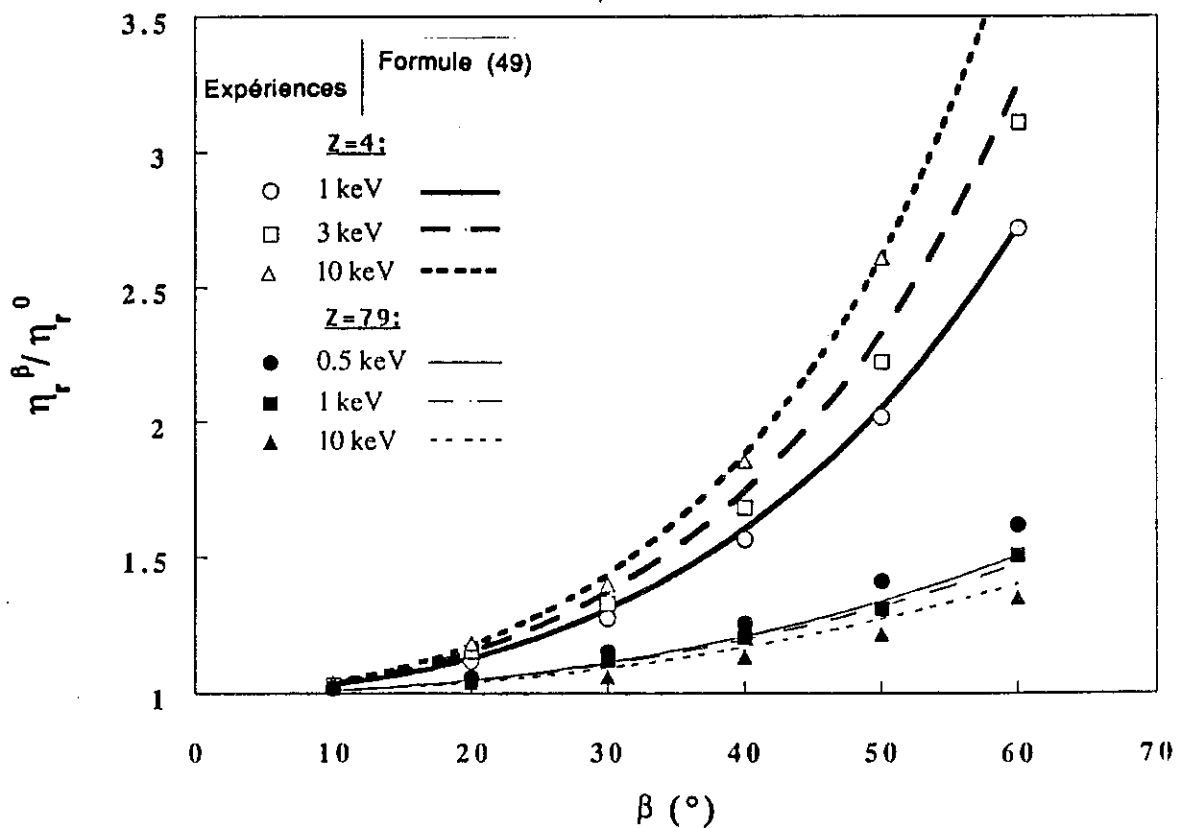


Figure 48: Variations du coefficient de rétrodiffusion avec l'angle d'incidence β et l'énergie incidente E_0 , pour deux éléments très différents ($Z=4$ et $Z=79$). Poits expérimentaux extraits de [42].

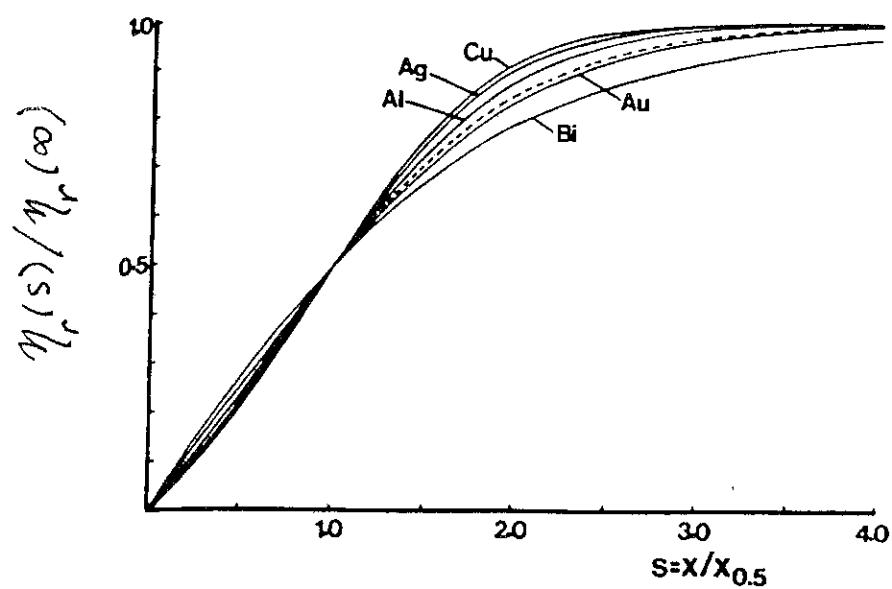


Figure 49: Allure des courbes expérimentales $\eta_r(s)$ pour $20 \leq E_0 \leq 53$ keV, d'après [59].

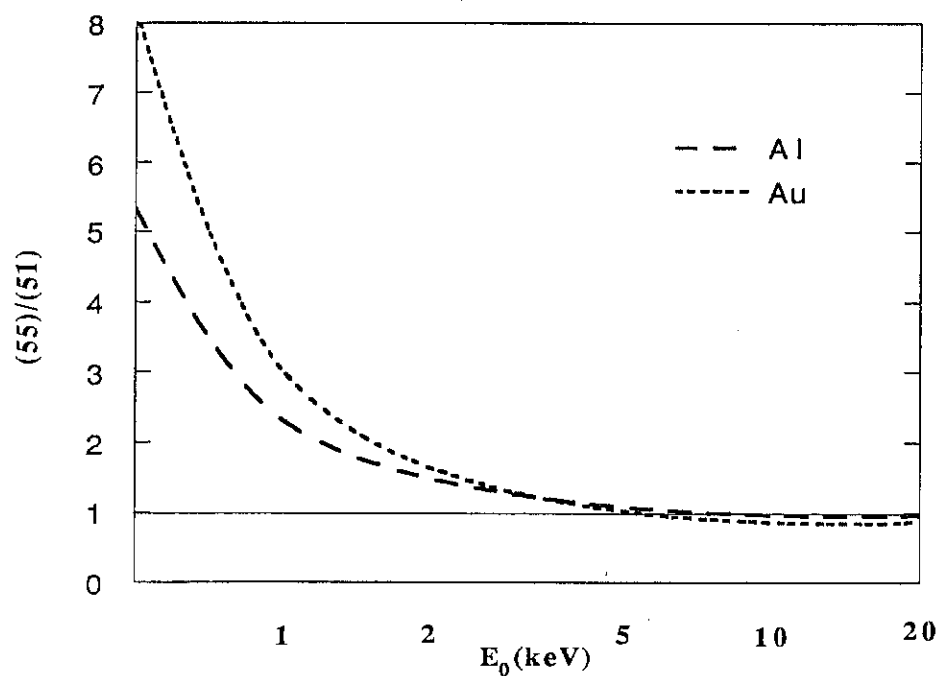


Figure 50: Rapport entre les valeurs de $x_{1/2}$ issues des mesures à basse énergie (formule (55)) et celles issues des mesures à haute énergie (formule (51)).

Fitting [60] a fait remarqué que x_m correspond toujours à peu près à l'épaisseur $R\eta=45\%$. En vertu de la relation (9), on peut donc relier x_m à X_0 de la manière suivante:

$$x_m = |\ln 0.45|^{1/p_0} X_0 = 0.8^{1/p_0} X_0 \quad (53)$$

Comme par ailleurs les variables réduites $s=x/x_{1/2}$ et x/x_m assurent toutes deux la normalisation des courbes $\eta_r(x)$, nous sommes naturellement amené à chercher la relation qui lie $x_{1/2}$ à x_m . Pour tout le domaine $0.5 < E_0 < 30$ keV, et quelque soit Z , nous avons trouvé, d'après les courbes expérimentales de Vyatskin et al.:

$$\frac{x_{1/2}}{x_m} = (0.36 \pm 0.04) \quad (54)$$

de sorte qu'en combinant (54) et (24), on peut écrire:

$$x_{1/2}^A \approx 0.8^{1/p_0} \frac{0.36 B}{n \rho} E_0^n \quad (55)$$

En introduisant (55) dans (50), nous obtenons finalement une nouvelle description du coefficient de rétrodiffusion pour les films minces, qui ne dépend que des paramètres fondamentaux p_0 et X_0 .

La **figure 50** illustre, pour $0.5 \leq E_0 \leq 20$ keV, le rapport entre les valeurs de $x_{1/2}$ obtenues en appliquant (51) proposée par Sogard et celles issues des données expérimentales de Vyatskin et al. (relation (55)). On peut voir que la relation (51), originellement établie pour $E_0 \geq 20$ keV, reste extrapolable jusque 5 keV environ. En-deçà de cette énergie, par contre, elle n'est plus utilisable.

C214. Films sur substrats.

Le coefficient de rétrodiffusion d'un système film substrat se calcule à l'aide de l'expression (20), où $\eta_{rF}(x)$ est donné par (50).

C22. Distributions en énergie des électrons rétrodiffusés $g_r(\epsilon)$.

Les distributions énergétiques $g_r(\epsilon)$ des électrons rétrodiffusés à travers la surface d'un matériau massif homogène sont plus simples à reproduire analytiquement que celles des électrons transmis à travers des lames minces car la variable x n'intervient pas. De plus, nous avons vu au §B22 que les fonctions expérimentales $g_r(\epsilon)$ peuvent, en bonne

approximation, être caractérisées par la seule donnée du coefficient de rétrodiffusion η_r , sans qu'il soit tenu compte de E_0 , β , ou Z . Dès lors, la représentation analytique qui décrit $g_r(\epsilon)$ peut être paramétrée par rapport à cette unique variable η_r .

La figure 51 rapporte les mesures de Matsukawa et al. [48] (points) concernant les distributions $g_r(\epsilon)$ dans le cas de cibles massives de C, Al, Cu et Au, irradiées par un faisceau d'électrons de 20 keV à incidence β variable. Ces résultats sont très représentatifs car η_r y varie de 0.08 à 0.60.

D'un point de vue purement formel, ces distributions ressemblent fortement aux spectres d'électrons transmis, de sorte qu'une représentation analytique du type de (27) peut être utilisée pour les décrire. Nous écrivons donc:

$$g_r(\epsilon_1) = -\frac{1}{E_0} \frac{\partial \eta_r(\epsilon \geq \epsilon_1)}{\partial \epsilon_1} \quad (56)$$

avec

$$\eta_r(\epsilon \geq \epsilon_1) = S \exp \left[- \left(\frac{K}{1 - \gamma_r \epsilon_1^{\alpha_r}} \right)^{p_r} \right] \quad (57)$$

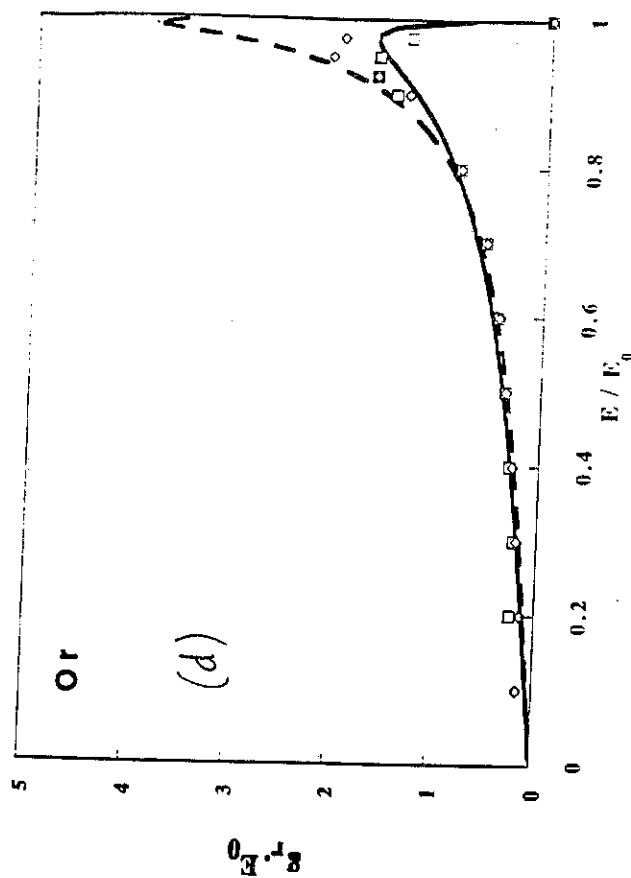
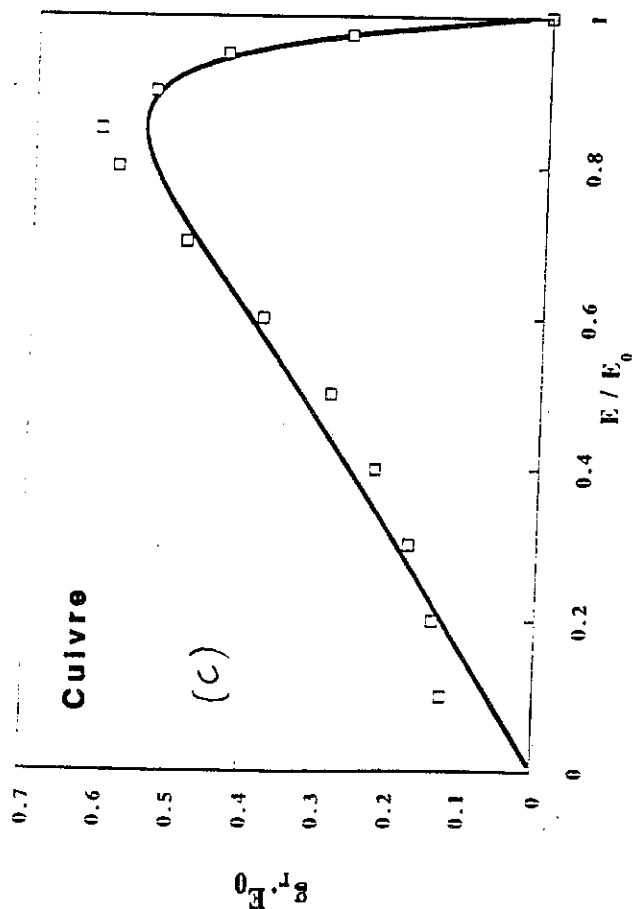
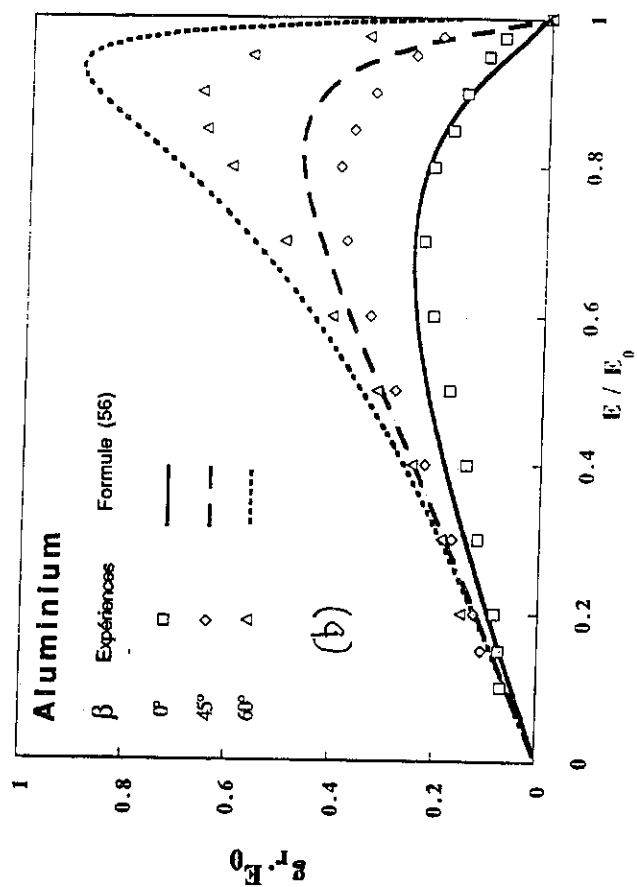
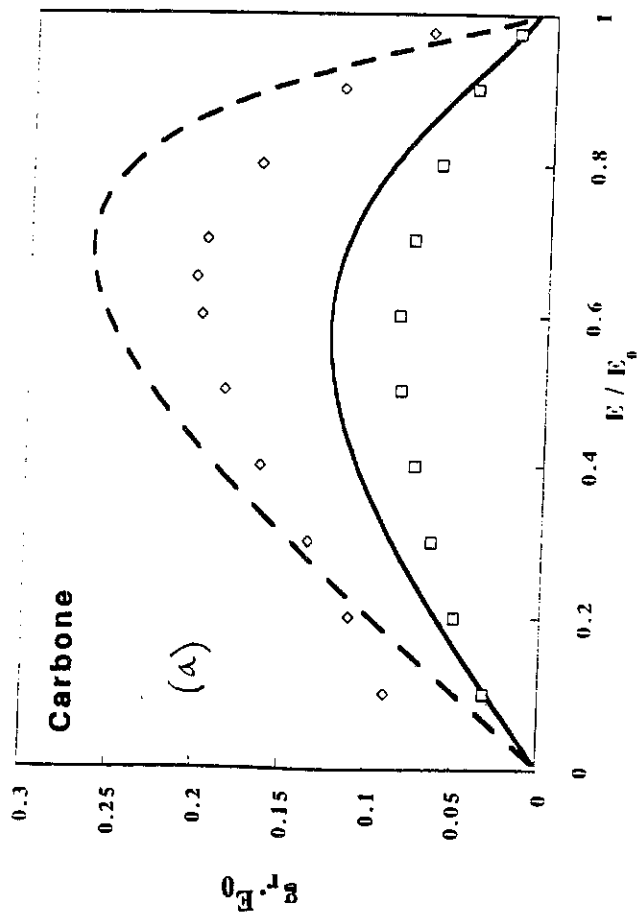
$\eta_r(\epsilon \geq \epsilon_1)$ est la fraction des électrons rétrodiffusés à travers la surface avec une énergie réduite supérieure à ϵ_1 .

$\{K, p_r, \gamma_r, \alpha_r\}$ est un jeu de quatre paramètres qui ne dépendent que de η_r . Contrairement à leurs homologues pour la transmission $\{x/X_0, p, \gamma, \alpha\}$, ils n'ont pas de signification physique particulière.

Nous avons pu reproduire au mieux les données de Matsukawa et al. en prenant:

$$\begin{aligned} K &= 70 |\ln \eta_r|^4 \\ p_r &= 0.27 \\ \gamma_r &= 1 - \exp \left(-6 |\ln \eta_r|^{-3/2} \right) \\ \alpha_r &= 2.0 \\ S &= \eta_r \exp(K^{p_r}) \end{aligned} \quad (58)$$

Les distributions calculées à partir de l'expression empirique (56) sont comparées figure 51 avec les mesures dont elles sont issues. En ce qui concerne les variations de Z et β , les tendances générales sont bien restituées. Des différences apparaissent néanmoins; elles sont principalement dues au fait que le formalisme (56) impose

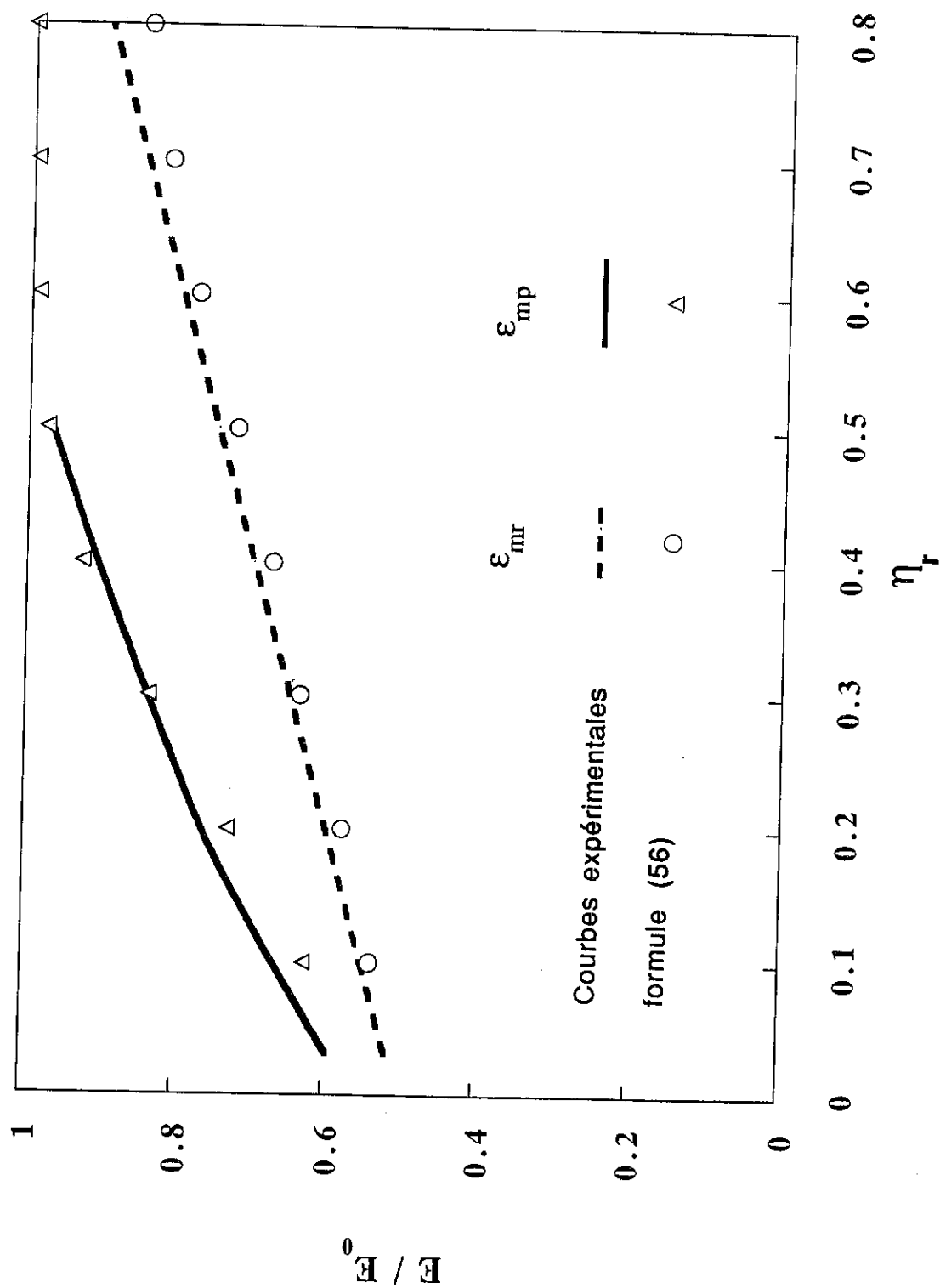


Figures 51: Adéquation entre les distributions énergétiques des électrons rétrodiffusés expérimentales (d'après [48]), et calculées par le formalisme (56): (a), C; (b), Al; (c), Cu; (d), Au; $E_0=20$ keV.

$g_r(\varepsilon=0)=0$, ce qui n'est pas le cas expérimentalement. Les fonctions calculées ont tendance à compenser ce déficit à basse énergie réduite en renforçant la partie avant des distributions. De telles disparités restent dans la marge des incertitudes expérimentales, surtout si l'on se souvient que des queues de distributions de grandes amplitudes sont souvent l'indice de parasites instrumentaux (cf. §B12).

La fiabilité de la représentation (56) peut être appréciée d'après la **figure 52** où les énergies réduites moyennes et plus probables des distributions rétrodiffusées calculées (points ronds et triangulaires) sont confrontées aux courbes expérimentales moyennes (traits interrompu et continu) tracées par Fitting [49] en fonction du coefficient η_r . L'accord y est bon dans un très large domaine ($0.1 \leq \eta_r \leq 0.8$).

Figure 52: Energies réduites moyennes ε_{mr} et plus probables ε_{mp} des électrons rétrodiffusés, en fonction du coefficient de rétrodiffusion.



Références II.

- [1]: R.Shimizu, Y.Kataoka, T.Ikuta, T.Koshikawa, H.Hashimoto. (1976). *J.Phys.D:Appl.Phys.* **9**. 101.
- [2]: R.Browning, T.Eimori, E.P.Traut, B.Chui, R.F.Pease. (1991). *J.Vac.Sci.Techno. B* . **9** (6). 3578.
- [3]: K.Kanaya, S.Ono. (1978). *J.Phys.D:Appl.Phys.* **11**. 1495.
- [4]: H.Bethe. (1930). *Ann.Phys. (Leipzig)* . **5**. 325.
- [5]: M.J.Berger, S.M.Seltzer. (1964). *Natl.acad.Sci./Natl.Res.Council.Publ.* **1133**. 205.
- [6]: P.Duncumb, S.J.B.Reed. (1968). *Quantitative Electron Probe Microanalysis, NBS Special Publ.* **298**. 133.
- [7]: G.Love, M.G.C.Cox, V.D.Scott. (1978). *J.Phys.D:Appl.Phys.* **11**. 7.
- [8]: T.S.Rao-Sahib, D.B.Wittry. (1974). *J.Appl.Phys.* **45**. 5060.
- [9]: M.Grizinski. (1965). *Phys.Rev.A*. **138**. 336.
- [10]: P.Rostaing, R.Bindi, H.Lanteri. (1986). *Thin Solid Films*. **135**. 277.
- [11]: Z.J.Ding, R.Shimizu. (1989). *Surface Sci.* **222**. 313.
- [12]: I.Adesida, R.Shimizu, T.E.Everhart. (1980). *J.Appl.Phys.* **51** (11).5962.
- [13]: T.E.Everhart. (1960). *J.Appl.Phys.* **31**. 1833.
- [14]: G.D.Archard. (1961). *J.Appl.Phys.* **32**. 1505.
- [15]: A.Y.Vyatskin, V.V.Trunev. (1967). *Radio Eng. & Electron.Phys.* **12**. 1526.
- [16]: V.E.Cosslett, R.N.Thomas. (1964a). *Br.J.Appl.Phys.* **15**. (a) 883, (b) 1283.
- [17]: K.Kanaya, H.Kawakatsu. (1972). *J.Phys.D:Appl.Phys.* **5**. 1727.
- [18]: H.Niedrig. (1978). *Scanning*. **1**. 17.
- [19]: M.Rösler, W.Brauer. (1981). *Phys.Stat.Sol.(b)*. **104**. 161&575.
- [20]: M.J.Berger. (1963). *Methods in Computational Physics (Academic, N.Y, 1963)*. **I**. 135.
- [21]: K.Murata, M.Kotera, K.Nagami. (1983). *J.Appl.Phys.* **54**. 1100.
- [22]: M.Cailler, J.P.Ganachaud. (1983). *Scanning Electron Microscopy*. **I**. 85.
- [23]: H.J.Fitting, C.Hinkfoth, H.Glaefke, J.C.Kuhr.(1991). *Phys.Stat.Sol.(a)*. **126**. 85.
- [24]: R.Shimizu, S.Ishimura. (1983). *Surface.Sci.* **133**. 250.
- [25]: G.Soum, A.Mousseli, F.Arnal, P.Verdier. (1987). *Revue Phys. Appl.* **22**. 1189.
- [26]: H.Kanter. (1961). *Phys.Rev.* **121** (2). 461.
- [27]: A.F.Makhov. (1960). *Sov.Phys.Solid State*. **2**. 1934.

- [28]: A.Y.Vyatskin, V.V.Trunev, H.J.Fitting. (1973). *Radio Eng. & Electron.Phys.* **18**. 1238.
- [29]: H.J.Fitting. (1974).*Phys.Stat.Sol.(a)*. **26**. 525.
- [30]: P.Rostaing, H.Lanteri, R.Bindi. (1977). *Thin Solid Films*. **46**. 81.
- [31]: H.Lanteri, R.Bindi, P.Rostaing. (1980). *Thin Solid Films*. **65**. 293.
- [32]: H.Lanteri, R.Bindi, P.Rostaing. (1980). *Thin Solid Films*. **67**. 145.
- [33]: L.Reimer, K.Brockmann, U.Rhein. (1978). *J.Phys.D:Appl.Phys.* **11**. 2151.
- [34]: N.Ishigure, C.Mori, T.Watanabe. (1978).*J.Phys.Soc.Jpn.* **44** (3). 973.
- [35]: J.C.Ashley, J.J.Cowan, R.H.Ritchie, V.E.Anderson, J.Hoezl. (1979). *Thin Solid Films*. **60**. 361.
- [36]: R.Bindi, H.Lanteri, P.Rostaing. (1988). *Surface Sci.* **197**. 295.
- [37]: H.J.Fitting, J.Reinhardt. (1985).*Phys.Stat.Sol.(a)*. **88**. 245.
- [38]: K.Murata, K.Sugiyama. (1989).*J.Appl.Phys.* **66**. 4456.
- [39]: E.H.Darlington. (1974).*J.Phys.D:Appl.Phys.* **8**. 85.
- [40]: H.J.Hunger, L.Küchler. (1979).*Phys.Stat.Sol.(a)*. **56**. K45.
- [41]: H.Drescher, L.Reimer, H.Seidel. (1970).*Z. Angew.Phys.*. **29** (6). 331.
- [42]: H.J.Fitting, R.Technow. (1983).*Phys.Stat.Sol.(a)*. **76**. K151.
- [43]: H.Niedrig, P.Sieber. (1971).*Z. Angew.Phys.*. **31** . 27.
- [44]: L.Reimer, H.Drescher. (1977).*J.Phys.D:Appl.Phys.* **10**. 805.
- [45]: H.Niedrig. (1982).*J.Appl.Phys.* **53** (4). R15.
- [46]: P.B.DeNee. (1978).*Proceeding on Scanning Electron Microscopy* . (SEM Inc., AMF O'Hare, Illinois, 1978). I. 741.
- [47]: H.Kulenkampff, K.Rüttiger. (1958).*Z.Phys.* **152**. 249.
- [48]: T.Matsukawa, R.Shimizu, H.Hashimoto.(1974).*J.Phys.D:Appl.Phys.* **7**. 695.
- [49]: H.J.Fitting. (1975).*J.Phys.D:Appl.Phys.* **8**.1480.
- [50]: Y.S.Korobochko, E.L.Berezovskii, B.D.Grachev, S.S.Koslovskii, V.Mineev. (1973).*Sov.Phys.Tech.Phys.* **18**.111.
- [51]: A.Y.Vyatskin, V.Y.Khramov. (1975).*Sov.Phys.-Solid State*. **17**.1023.
- [52]: H.Ebel, C.Pöhn, R.Svaera, M.F.Ebel, A.Jablonsky.(1990). *J.Elect.Spectrosc.&Relat.Phenom.* **50**.109.
- [53]: J.Szajman, J.Liesegang, J.G.Jenkin, R.C.G.Leckey.(1981). *J.Electron. Spectrosc. Relat.Phenom.* **23**.97.
- [54]: W.Bothe. (1933). *Hand.Phys.* **22**.1.
- [55]: M.A.Bethe, M.E.Rose, L.R.Smith. (1938).*Proc.Amer.Phil.Soc.* **78**. 573.
- [56]: H.J.August, J.Wernisch. (1991). *X-Ray Spectrom.* **20**.131.
- [57]: M.Dapor. (1990).*Phys.Lett A* . **51**. 84.

- [58]: P.F.Staub. (1994).*J.Phys.D:Appl.Phys.* **27**. 1533.
- [59]: M.R.Sogard. (1980).*J.Appl.Phys.* **51** (8). 4417.
- [60]: H.J.Fitting. (1973).*Sov.Phys...Solid State*. **14**. 2919.

CHAPITRE III.

PRODUCTION DE RAYONNEMENT X CARACTÉRISTIQUE PAR IMPACT ÉLECTRONIQUE.

III. PRODUCTION DE RAYONNEMENT X CARACTÉRISTIQUE PAR IMPACT ÉLECTRONIQUE.

A. ASPECT QUALITATIF. PROCESSUS ATOMIQUES ÉLÉMENTAIRES.

A1. Définitions

Durant l'irradiation d'un échantillon par un faisceau d'électrons d'énergie supérieure à 0.5 keV, les atomes constituant le milieu sont soumis à un flux de particules (électrons et photons X) susceptibles d'ioniser l'une de leurs sous-couches de cœur. L'ionisation n'est possible que si l'énergie E de la particule incidente est supérieure à l'énergie de liaison E_s de la sous-couche. Lors de la réorganisation qui suit l'ionisation (cf. **figure 1**), la lacune ainsi formée est comblée par un deuxième électron provenant d'une orbitale moins liée ($E_s' < E_s$). En échange de cette stabilisation, l'atome peut émettre un photon X, dont l'énergie $h\nu = E_s - E_s'$ est caractéristique de l'espèce émissive. Le rayonnement X caractéristique émis est distribué de manière équiprobable dans toutes les directions de l'espace (rayonnement isotrope).

La nomenclature des raies spectrales associées à ces transitions atomiques est résumée sur la **figure 2** (d'après [1]).

L'énergie de liaison E_s est appelée 'énergie seuil' des transitions radiatives X consécutives à l'ionisation de la sous-couche de cœur considérée.

Il faut distinguer le cas où les deux électrons atomiques impliqués dans la transition proviennent de sous-couches complètes et qui donne lieu à des raies d'émission appelées "raies atomiques", du cas où l'un des électrons est issu de la bande de valence de l'atome; on utilise alors le terme de "bande" pour désigner ce type d'émission.

Dans le cas des raies atomiques, la distribution de l'énergie des états initial et final est lorentzienne, de sorte que la distribution spectrale $I(\nu)$ de la raie d'émission est elle-même une lorentzienne:

$$I(\nu) = \frac{I(\nu_0)}{4h^2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\delta} \right)^2 + 1} \quad (1)$$

h est la constante de Planck. La largeur à mi-hauteur δ de la raie atomique est la somme des largeurs intrinsèques des deux états atomiques impliqués dans la transition. On peut voir d'après cette expression que l'intensité totale (c'est-à-dire l'aire de la raie) est proportionnelle à l'amplitude $I(\nu_0)$ mesurée au sommet. En pratique, cette distribution se trouve élargie par des facteurs expérimentaux, généralement de types gaussiens ou lorentziens. Si ces élargissements sont symétriques, la proportionnalité entre l'intensité totale et $I(\nu_0)$ est conservée, de sorte que la seule donnée de cette dernière grandeur suffit à caractériser les variations de l'intensité totale.

Dans le cas des bandes d'émission, la lacune finale se trouve distribuée en énergie d'une manière non symétrique par rapport à l'énergie la plus probable. Il s'ensuit que la raie d'émission n'est plus intrinsèquement symétrique. De plus, des raies satellites dues à des recombinaisons Coster-Kronig peuvent modifier la distribution spectrale de la raie du côté des grandes énergies (voir §A313). Enfin, l'intensité et la forme des bandes peuvent être grandement modifiées selon l'état chimique de l'élément émetteur; cela provient du fait que les états de valence sont très sensibles à la nature de l'environnement de l'atome.

A2. Position du problème.

Le but de ce travail est de mettre au point un procédé de modélisation des mesures de l'intensité des raies X caractéristiques émises par un échantillon, en fonction de données quantitatives permettant de caractériser ce dernier. La prévision de l'intensité absolue émise exigerait de prendre en compte toute une série de facteurs, liés notamment au dispositif expérimental utilisé. Afin de ne pas avoir à considérer ces facteurs, nous nous sommes intéressés non pas au calcul des intensités absolues, mais à celui d'intensités "relatives"; autrement dit, à la comparaison de mesures concernant soit des échantillons différents pour une même énergie incidente E_0 , soit un même échantillon pour différentes valeurs de E_0 . Outre que cette procédure permet d'éliminer les facteurs instrumentaux, elle permet aussi de s'abstraire du calcul de toutes les constantes physiques communes aux échantillons que l'on compare. C'est un point important, car il arrive souvent que ces constantes soient mal connues.

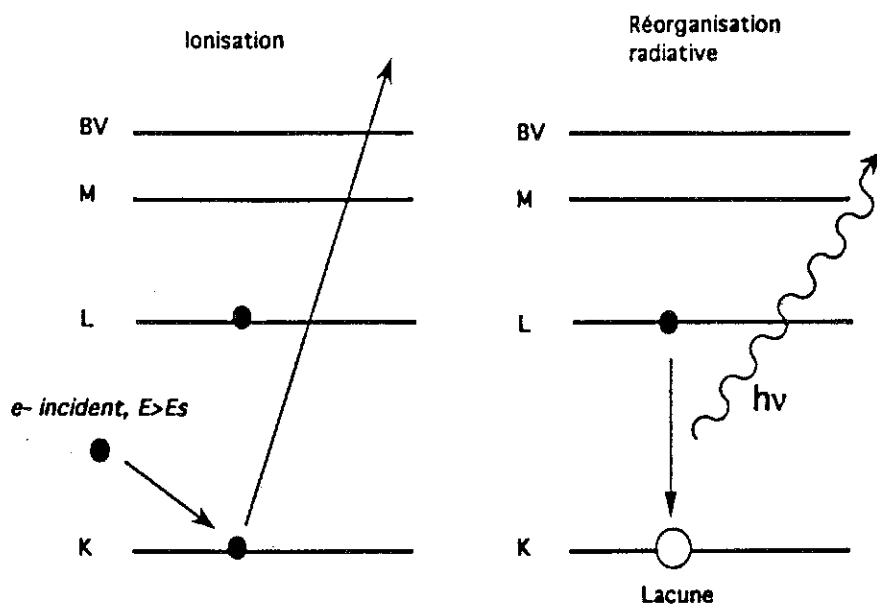


Figure 1: Principe de l'émission X stimulée par électron.

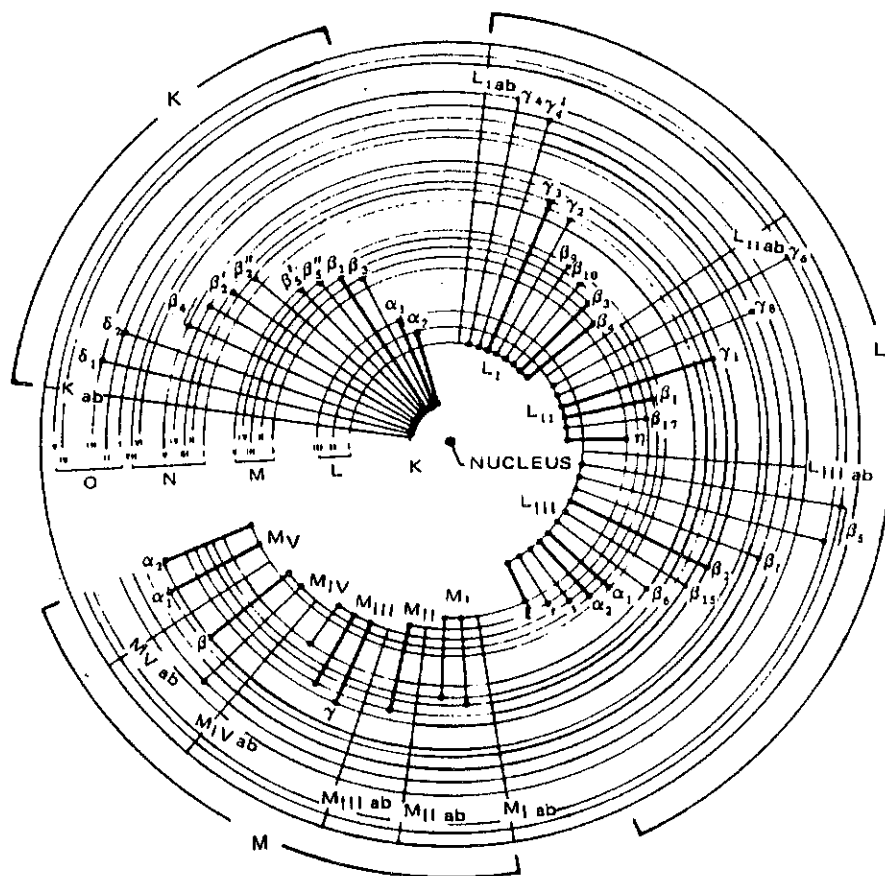


Figure 2: Diagramme des niveaux d'énergies donnant la nomenclature des diverses transitions radiatives K, L et M (d'après [1]).

A3. Prise en compte des différents processus contribuant à l'émission d'un photon X caractéristique.

A31. Création de la lacune en couche interne.

Soit E l'énergie de la particule ionisante. Pour $E > E_s$, nous définissons le "taux d'excitation" $U = E/E_s$, appelé aussi "surtension".

A311. Electro-ionisation.

L'interaction d'un électron primaire incident avec un électron atomique appartenant à une sous-couche nlj peut conduire à l'éjection de ce dernier avec une probabilité qui dépend de la sous-couche concernée, de la charge du noyau Z ainsi que du taux d'excitation U .

Le calcul de la section efficace d'ionisation est difficile car il s'agit d'un problème à trois corps (les deux électrons, et le noyau plus ou moins écranté). Pour des taux d'excitation importants ($U > 4$) l'interaction peut être traitée quantiquement dans le cadre de l'approximation de Bethe-Born[2], qui mène à une expression analytique pour la section efficace d'ionisation Q :

$$Q = 6.51 \cdot 10^{-20} \frac{N_{nlj} b_{nlj}}{U E_s^2} \ln(C_{nlj} U) \text{ ionisations/e}^-/(\text{atome/cm}^2) \quad (2)$$

N_{nlj} est le nombre d'électrons sur la sous-couche nlj considérée. b_{nlj} et C_{nlj} sont des constantes propres à la sous-couche nlj et à l'atome considéré. Puisque nous ne voulons rendre compte que d'intensités relatives, seule nous intéresse la variation de Q avec l'énergie pour une raie donnée d'un atome Z . Nous pouvons donc écrire la formule (2) sous la forme simplifiée:

$$Q(U) = \frac{\ln(C_{nlj} U)}{U} \quad (3)$$

Pour des surtensions moindres ($U < 4$), il faut tenir compte d'interactions supplémentaires [3] dues aux forces d'échange (les deux électrons étant de moins en moins discernables à mesure que leurs énergies se rapprochent) ainsi qu'à l'écrantage

mutuel des deux électrons (terme de corrélation) pour les plus basses surtensions. De tels calculs ('Coulomb-Born Exchange Calculations') ont été réalisés par Moores et al. [4], et, bien qu'ayant été développés pour des atomes hydrogènoïdes, semblent décrire convenablement les données expérimentales pour l'ionisation simple [5]. Ce bon accord est illustré sur la **figure 3** (d'après [5]), pour l'ionisation simple du niveau K de l'argon ($E_s=3.203$ keV). Des résultats de calculs théoriques ne prenant pas en compte ces interactions supplémentaires ('Plane wave Born Approx.') sont également reportés sur la figure 3, à titre de comparaison. Les résultats de Moores et al. sont intéressants car ces auteurs les ont transcrits sous une forme analytique aisément utilisable (voir ci-dessous).

La section efficace peut aussi être traitée en mécanique classique, comme l'atteste par exemple les travaux de Grizinsky[6], largement utilisés dans les simulations numériques (cf.§IIA2) du fait de leur formulation analytique simple. Ce modèle ne traite pas le cas des basses surtensions.

Des prédictions avaient été faites très tôt par Wannier [7], confirmées plus tard par la mécanique quantique [8], en ce qui concerne le comportement de Q à des énergies très proches du seuil ($U \approx 1$). Pour l'ionisation simple, la théorie de Wannier prédit la dépendance énergétique suivante:

$$Q(U) = (U-1)^{1.127} \quad (4)$$

Ce comportement a été confirmé expérimentalement et s'étend sur une plage de surtension qui dépend de l'écrantage du potentiel du noyau par le cortège électronique [9] (environ 70 eV au-dessus du seuil pour ArK, cf.figure 3).

La difficulté de la théorie à prédire de manière complète et exacte les sections efficaces a conduit à rechercher des formulations empiriques ou semi-empiriques ajustées sur des données expérimentales. Les mesures de Q s'effectuent généralement par transmission d'un faisceau d'électrons monocinétiques soit dans un gaz inerte à faible pression [10], soit à travers un film ultra-mince [11,12], de manière à ce que les caractéristiques du faisceau restent inchangées lors de l'interaction. L'intensité d'un processus Auger, ou d'une raie X caractéristique, produit à la suite de l'ionisation de la couche étudiée est alors mesuré, d'où l'on remonte ensuite à l'efficacité Q du processus d'ionisation. Les conditions limites inhérentes à ces mesures font que le signal est peu intense, d'où une incertitude importante surtout près du seuil.

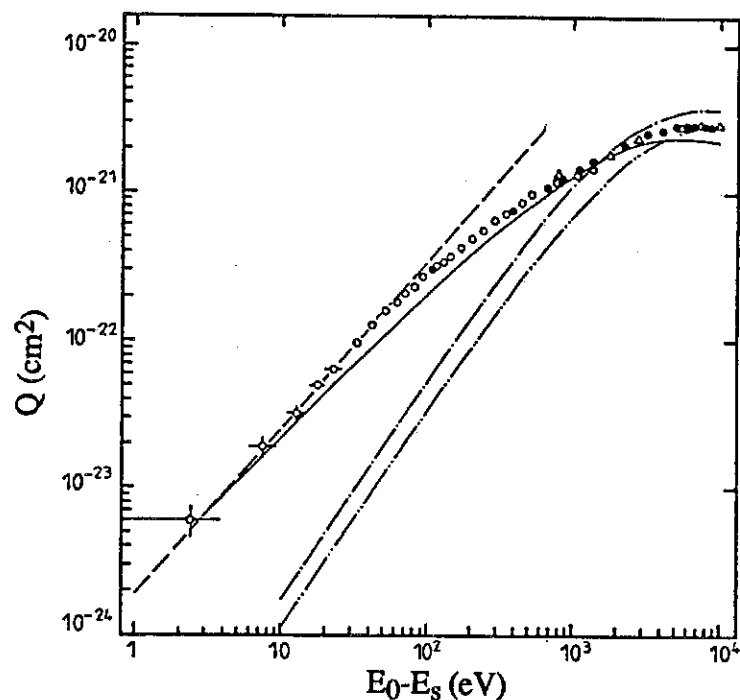


Figure 3: Section efficace d'ionisation K pour Ar en fonction de $E_0 - E_s$, d'après [5]. Expériences: ○, Hippler et al. [5]; ●, [Hippler et al. 1982]; △, [Tawara et al. (1973)]. Calculs: —, CBEC, Moores et al. [4]; - - - -, PWBA, Hippler et al. [3]; - . - . - ., PWBA, [Ochkur et al. 1982]; - - - -, Wannier, équation (4).

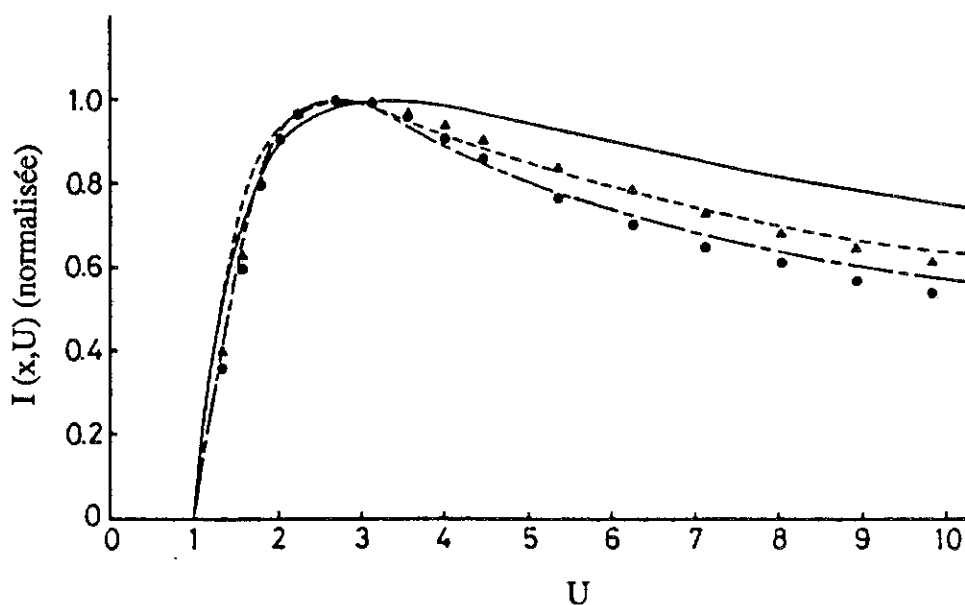


Figure 4: Intensité relative $AuM\alpha$ émise par des films d'or, en fonction de la surtension U , d'après [11]. Expériences: ●, $x=40\text{Å}$; ▲, $x=100\text{Å}$. Calculs Monte-Carlo: $Q=\ln(U)/U^{0.85}$: —, un atome; - - - -, $x=40\text{Å}$; - . - . - ., $x=100\text{Å}$.

De nombreuses formules ont été proposées pour décrire les divers résultats expérimentaux; une revue récente a été présentée par Powell [13].

Une des représentations analytiques les plus employées est la formulation dite de Hutchin, qui permet une description très simple des niveaux K, L ou M pour $U > 1.5$:

$$Q(U) = \frac{\ln U}{U^m} \quad (5)$$

$$0.7 < m < 1.$$

Il existe une certaine incertitude dans la détermination du paramètre m . Nous utilisons pour notre part la valeur médiane $m=0.85$ pour les niveaux L et M, lorsqu'aucune donnée expérimentale n'est disponible pour déterminer un autre choix.

A titre d'illustration, nous montrons sur la **figure 4** les résultats obtenus par Murata et al. [11] par mesure de l'intensité $AuM\alpha$ à partir de films d'or (points sur la figure), à diverses surtensions. Toutes les courbes sont normalisées aux sommets. Ces auteurs ont cherché la valeur de m qui reproduit les valeurs expérimentales par simulation de Monte-Carlo. La valeur qui optimise leur ajustement est $m=0.85$; la fonction $Q=\ln(U)/U^{0.85}$ est représentée en trait continu sur la figure. Remarquons que, bien que les films irradiés soient très fins ($x=40$ et $x=100\text{\AA}$), les intensités relatives émises $I(x,U)$ sont assez différentes de $Q(U)$. Cela s'explique par l'augmentation du facteur d'accroissement du trajet moyen $\langle dy/dx \rangle_t$ aux petites énergies, du fait des diffusions élastiques à grands angles, comme l'illustre la figure II.11.

La figure 4 permet d'apprécier le comportement typique de la section efficace d'ionisation avec la surtension U . On y voit notamment qu'après une croissance très rapide, $Q(U)$ sature aux environs de $U=3$ puis décroît lentement pour U tendant vers l'infini.

Pour l'ionisation des niveaux K, nous retiendrons l'expression proposée par Casnati et al. [14] qui ajuste typiquement à mieux de 10% les valeurs expérimentales pour $1 < U < 20$ et $5 < Z < 93$:

$$Q_K(U) = \psi \phi \frac{\ln U}{U} \quad (6)$$

avec

$$\psi = \left(\frac{E_s}{H} \right)^{(d_0 + d_1/U + d_2/U^2)}$$

$$\varphi = \exp \left(\frac{b_1}{U} + \frac{b_2}{U^2} \right)$$

et $d_0 = -0.0318$, $d_1 = 0.316$, $d_2 = -0.1135$, $b_1 = -1.736$, $b_2 = 0.317$. $H = 13.5 Z$ (eV).

La **figure 5** [15] illustre cet accord pour le niveau K de l'argon.

Conformément aux observations faites plus haut, lorsque nous nous intéressons plus spécifiquement aux régions proches du seuil ($1 < U < 2$), nous employons les résultats théoriques de Moores et al.[4], qui sont directement utilisables sous la forme suivante:

$$Q_{nl}(U) = \frac{1}{U} \left[a(nl) \ln U + b(nl) \left(1 - \frac{1}{U} \right)^2 + \left(\frac{c(nl)}{U} + \frac{d(nl)}{U^2} \right) \left(1 - \frac{1}{U} \right) \right] \quad (7)$$

avec, pour les différents sous niveaux nl:

nl	a	b	c	d
1s	1.13	4.41	-2.00	3.80
2s	.823	3.69	.62	1.79
2p	.53	5.07	1.20	2.50
3s	.652	3.83	.64	2.10
3p	.551	4.38	1.83	1.90
3d	.28	5.70	2.21	2.65

Enfin, pour des énergies confinées très près du seuil ($U < 1.1$), la relation de Wannier (4) peut être utilisée.

A312. Fluorescence.

L'ionisation en couche de cœur peut aussi se produire par absorption d'un photon X d'énergie supérieure à E_s . De tels photons sont créés au sein de l'échantillon soit lors de l'interaction des électrons primaires avec le champ coulombien des atomes (rayonnement continu de freinage), soit suite à des transitions caractéristiques entre niveaux atomiques séparés d'une énergie de $\Delta E > E_s$. Le rayonnement émis à la suite d'un processus de photo-absorption est appelé "fluorescence". La fluorescence ne représente généralement que quelques pourcents de l'intensité caractéristique détectée. Il n'est donc pas nécessaire de procéder à un calcul complet de cet effet qui inclurait la section efficace

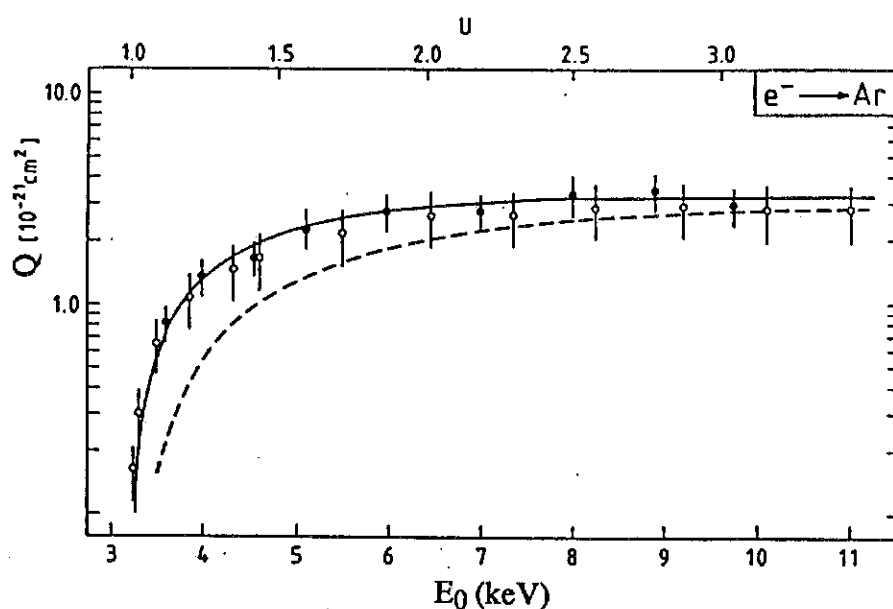


Figure 5: Section efficace d'ionisation K pour Ar en fonction de E_0 , d'après [15]. Expériences: O, Hippler et al. [5]; ●, Platten et al. [15]. Calculs: —, formule (6), Casnati et al. [14]; ---, PWBA, Hippler et al. [3].

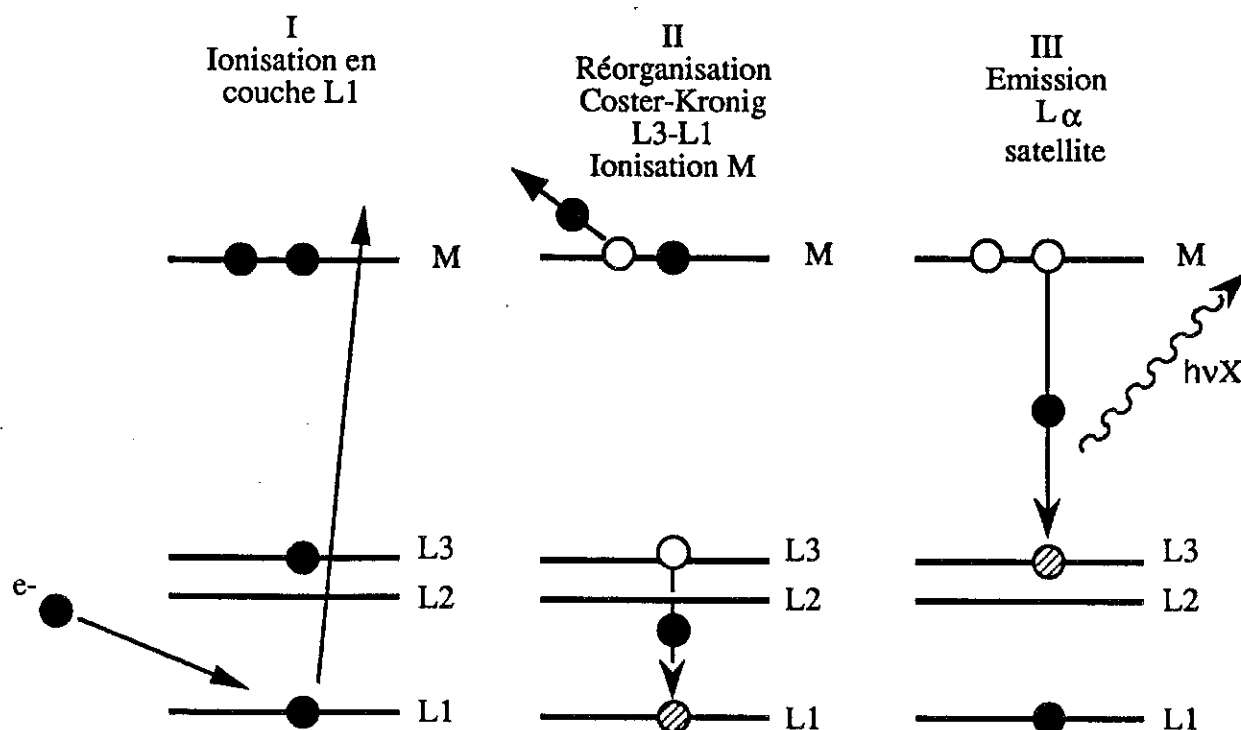


Figure 6: Principe de l'émission X satellite. Réorganisation Coster-Kronig.

de photo-ionisation. Une étude plus détaillée des effets de fluorescence et de la manière d'en tenir éventuellement compte est présentée au §C2.

A313. Réorganisation non radiative.

Un troisième mécanisme mène à la création de lacunes en couche de cœur: les transitions Coster-Kronig. Il s'agit d'un cas particulier de transition Auger pour laquelle deux des trois électrons impliqués appartiennent à deux sous-couches lj et $l'j'$ d'une même couche interne n (ex: L_1 et L_3). Suite à ces réorganisations non radiatives, des lacunes sont créées dans certaines sous-couches sans que celles-ci aient été directement ionisées par les électrons primaires (ex: L_1 ionisée par électron, puis réorganisation $L_3 \rightarrow L_1$ provoquant l'éjection d'un électron M , d'où deux lacunes: L_3 et M ; voir figure 6). L'influence de ces phénomènes en micro-analyse quantitative a été étudié récemment par Labar [16]. Cet auteur a montré que dans le cas de raies $L\alpha$, l'effet Coster-Kronig pouvait contribuer jusqu'au tiers des ionisations. Le nombre total Q_T de lacunes créées en nlj par des électrons d'énergie E s'écrit donc:

$$Q_T(E) = Q(U_{lj}) + \sum_{l'j' \neq lj} Q(U_{l'j'}) f_{lj \rightarrow l'j'} \quad (8)$$

où U_{lj} est le taux d'excitation de la sous-couche lj et $f_{lj \rightarrow l'j'}$ est le rendement Coster-Kronig pour la transition $lj \rightarrow l'j'$. Les $f_{lj \rightarrow l'j'}$ ont été calculés par Krause [17], dans l'approximation de l'atome libre.

Lorsque l'énergie E devient très supérieure aux seuils d'ionisation des différentes sous-couches impliquées ($U_{l'j'} > 3$), l'électron exciteur ne fait plus la différence entre ces sous-couches. Il s'ensuit que Q_T devient proportionnel à $Q(U_{lj})$, et que le calcul des intensités relatives est très peu affecté par les effets Coster-Kronig.

C'est donc dans les régions proches des seuils d'ionisation que les transitions Coster-Kronig influenceront le plus sur les calculs d'intensités relatives.

A32. Réorganisation radiative.

L'intensité X émise au cours d'une transition radiative entre un niveau initial i d'énergie E_i et un niveau final f d'énergie E_f est proportionnelle à la probabilité de transition $p(h\nu)$ qui, en théorie quantique, est donnée par la règle d'or de Fermi:

$$p_{f \rightarrow i}(h\nu) = \frac{4\pi}{h} \sum_f |\langle \psi_f | H_{\text{int}} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i + h\nu) \quad (9)$$

où H_{int} est l'hamiltonien d'interaction électron-champ de rayonnement, qui dépend de la quantité de mouvement de l'électron et du potentiel vecteur du champ électromagnétique. ψ_i et ψ_f désignent les fonctions d'onde associées aux états initial et final. La probabilité de transition dépend très peu de l'état chimique de l'atome car le recouvrement de ψ_i et ψ_f s'effectue principalement près du noyau.

La probabilité d'émission Π , c'est-à-dire la probabilité que la lacune initiale i soit comblée avec émission d'un photon correspondant à la transition radiative $f \rightarrow i$, est alors donnée par:

$$\Pi = \frac{p_{f \rightarrow i}}{\sum p_r + \sum p_{nr}}$$

où $\sum p_r$ et $\sum p_{nr}$ désignent respectivement les sommes des probabilités radiative et non radiative de décroissance de la lacune i .

L'intensité, I , de la transition radiative, que nous appellerons "facteur d'intensité atomique", est proportionnelle à Π et dépend de la convolution des distributions en énergie des deux niveaux, D_i et D_f :

$$I \propto \Pi D_i * D_f = \Pi D_{if} \quad (10)$$

Π peut varier avec l'état chimique de l'élément émissif car les processus non radiatifs sont sensibles à l'environnement de l'atome. De plus, lorsque la raie caractéristique considérée est une bande d'émission, D_{if} peut aussi varier de manière significative avec l'état chimique, du fait des forces inter-atomiques influant sur la distribution D_f des électrons de valence.

Π et D_{if} sont indépendants de l'énergie de la particule ionisante E . De ce fait, lorsque les effets chimiques n'auront pas à être considérés, nous prendrons $t=1$ pour le calcul des intensités relatives.

B. DISTRIBUTION EN PROFONDEUR DU RAYONNEMENT ÉMIS.

La figure 7 schématise l'ensemble des processus qui peuvent contribuer à l'émission X caractéristique dans une tranche dx située à la profondeur x d'un échantillon irradié par un faisceau d'électrons. Cette émission peut avoir lieu soit après ionisation par les électrons primaires lors de leur $k^{\text{ème}}$ passage dans la tranche dx ($k=\{1, 2, 3\}$ considérés sur la figure 7), soit par la fluorescence. Le rayonnement est détecté dans la direction ψ . L'angle ψ est mesuré par rapport à la surface de l'échantillon. On définit la fonction de distribution en profondeur de l'intensité émise, notée $\phi(\rho x)$, comme suit:

$$\phi(\rho x) = \frac{dI(\rho x)}{d\rho x} e^{(\mu \rho x / \sin \psi)} = \left[\sum_{k=1}^3 \frac{dI^k(\rho x)}{d\rho x} + \frac{dI^F(\rho x)}{d\rho x} \right] e^{(\mu \rho x / \sin \psi)} \quad (11)$$

dI^k et dI^F sont respectivement les intensités émises dans l'épaisseur massique ρx , $\rho x + d\rho x$, suite à l'ionisation par les électrons d'ordre k et par fluorescence, puis détectées dans la direction ψ . μ est le coefficient d'absorption massique de la matrice pour la raie caractéristique du traceur.

B1. Détermination expérimentale. Fonction d'ionisation.

La technique la plus communément utilisée pour déterminer expérimentalement les fonctions ϕ est la méthode "des traceurs", due à Castaing et Descamps [18]. Elle consiste à déposer une fine couche dx (quelques nm dans le domaine de la microsonde) d'un élément traceur Z' sur un substrat Z , puis à recouvrir successivement le traceur d'épaisseurs connues du matériau Z , en enregistrant à chaque dépôt l'intensité émise par une raie caractéristique de Z' . Comme la quantité de ces dépôts est généralement estimée par micro-balance, on utilise pour les caractériser la variable ρx (épaisseur massique), plutôt que l'épaisseur réelle x , ce qui permet de s'affranchir de l'incertitude qui existe sur la densité ρ . La couche de traceur doit être suffisamment mince pour que l'on puisse négliger son rôle dans la diffusion des électrons incidents. En pratique, on est contraint d'utiliser des quantités de traceur suffisantes pour collecter un signal significatif. On choisit alors $Z' \approx Z$, de sorte que les propriétés diffusantes du traceur et de la matrice soient les plus proches possibles. On retrouve ainsi en bonne approximation la situation de la figure 7. En outre, la couche de traceur ne doit pas émettre de fluorescence

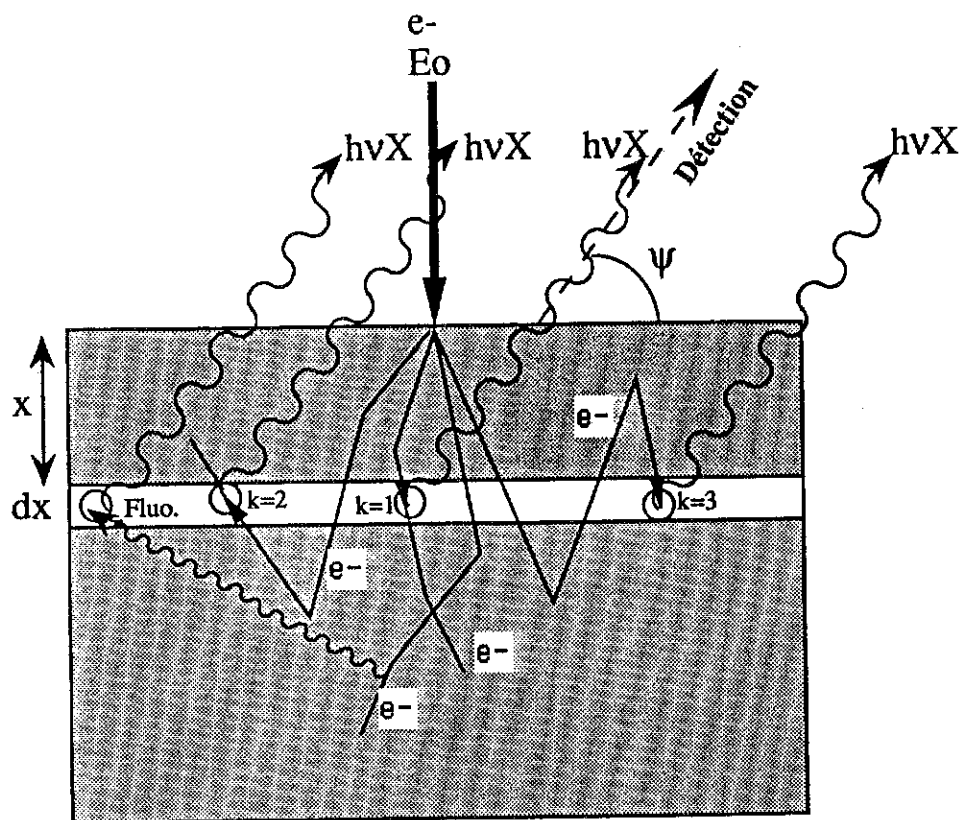


Figure 7: Schématisation des différents processus contribuant à l'émission X caractéristique.

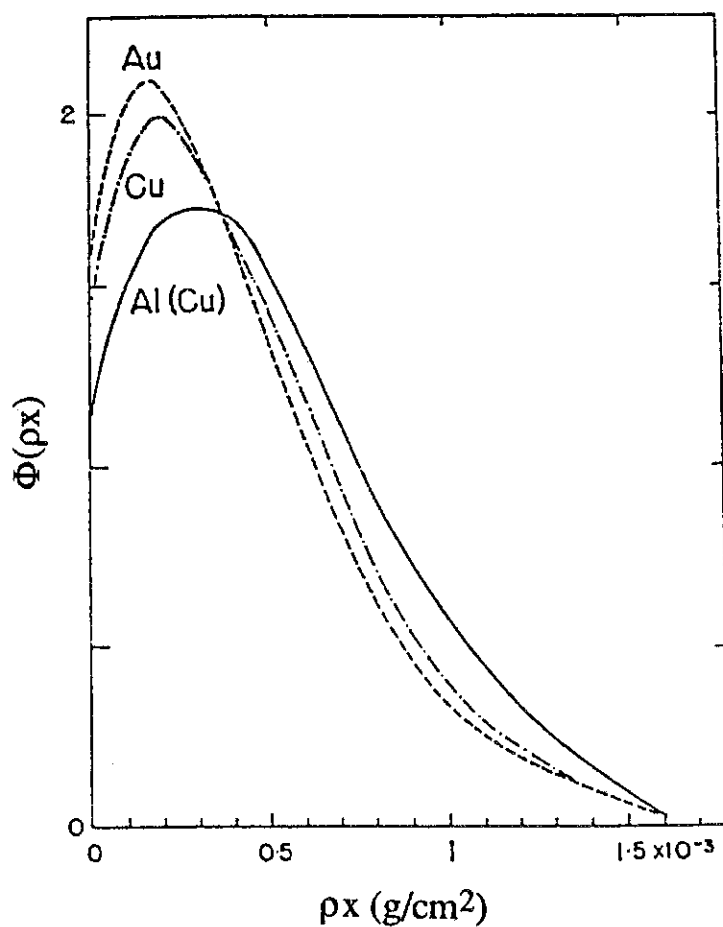


Figure 8:

fonction d'ionisation
à 29 keV pour

Al (traceur: Cu K_{α})

Cu (traceur: Zn K_{α})

Au (traceur: Bi $L_{2,1}$)

significative due à une radiation de Z. En effet, il est techniquement impossible de dissocier la contribution de fluorescence de celle due à l'électro-ionisation. Enfin, pour faciliter la correction de l'effet d'absorption, il est préférable que l'émission étudiée ne soit pas trop absorbée par la matrice.

Les mesures sont généralement rapportées à l'intensité $dI^1(0) = \phi_1(0).d\rho x$ de la couche $d\rho x$ de traceur non supportée (ou déposée sur un support très peu "rétrodiffusant", c'est-à-dire de Z très faible). De ce fait $\phi_1(0)$ correspond à la valeur que prendrait $\phi(\rho x)$ à la surface si seuls les électrons transmis (cas $k=1$ sur la figure 7) contribuaient à l'émission X. Cette référence permet d'éliminer les facteurs expérimentaux, et ainsi de confronter des mesures d'origines diverses.

Par définition, on appelle "fonction d'ionisation", notée $\Phi(\rho x)$, la fonction de distribution $\phi(\rho x)$ normalisée par rapport à $\phi_1(0)$:

$$\Phi(\rho x) = \frac{1}{\phi_1(0)} \phi(\rho x) \quad (12)$$

La figure 8 (d'après [19]) montre les fonctions d'ionisations déterminées à $E_0=29$ keV pour les couples matrice-traceur $\{Z, Z'\} = \{Al, CuK\alpha\}$, $\{Cu, ZnK\alpha\}$, $\{Au, BiL\alpha\}$. Les formes de ces courbes appellent les commentaires suivants:

1°) La production de rayons X à la surface d'un matériau massif est plus grande que dans le cas d'un film mince isolé ($\Phi(0)>1$). Cela s'explique par les contributions supplémentaires dues, d'une part aux électrons rétrodiffusés par le substrat Z, d'autre part à la fluorescence induite par le rayonnement produit dans ce même substrat. On peut écrire:

$$\phi(0) = \phi_{k=1}(0) + \phi_{k=2}(0) + \phi_F(0) \quad (13)$$

$$\text{d'où:} \quad \Phi(0) = 1 + \Phi_{k=2}(0) + \Phi_F(0) \quad (14)$$

L'excédent à l'unité de $\Phi(0)$ décrit donc les contributions de rétrodiffusion et de fluorescence, respectivement indicées $k=2$ et F. Puisqu'à la fois la rétrodiffusion et la fluorescence sont des fonctions croissantes de Z (cf. respectivement §IIC211 et IIC2), cela explique pourquoi $\Phi(0)$ augmente lui aussi avec Z (cf.figure 8).

2°) Il y a une montée initiale de $\Phi(\rho x)$. Celle-ci s'interprète par l'augmentation du facteur d'accroissement du trajet moyen $\langle dy/dx \rangle_t$ des électrons transmis dans la tranche

$d\rho x$ (cf.§IIB13), ainsi que par l'augmentation de la probabilité de rétrodiffusion, ces deux phénomènes s'expliquant par l'accroissement de la diffusion angulaire avec la profondeur de pénétration. Le sommet de $\Phi(\rho x)$ se rapproche de la surface comme Z augmente; cela peut être comparé au comportement de l'angle le plus probable de diffusion θ_p à 20 keV reporté fig.II16a. Celui-ci augmente et sature en effet d'autant plus vite que Z est grand, à l'instar de $\Phi(\rho x)$. Il faut aussi mentionner le fait que le nombre d'électrons rétrodiffusés hors de l'échantillon est bien plus important dans le cas des éléments lourds, de sorte que la décroissance de Φ s'amorce à des épaisseurs massiques moindres pour l'or que pour l'aluminium.

Par ailleurs, nous avons vu (cf.§A311) que la section efficace d'ionisation Q présente un maximum pour des énergies E telles que $E/E_s = U \approx 3$. Puisque nous sommes ici dans des cas où $E_0/E_s = U_0 > 3$, les électrons peuvent gagner en efficacité en perdant de leur énergie depuis $E=E_0$ jusque $E \approx 3E_s$, contribuant ainsi à l'accroissement initial de $\Phi(\rho x)$.

3°) Pour les plus grandes profondeurs, Φ décroît et tend vers zéro. Cela est dû à la fois à la perte en nombre et en énergie des électrons (cf.§IIB11 et IIB12).

Les déterminations expérimentales de la fonction d'ionisation sont loin de couvrir toutes les situations (E_0 , Z , etc...) et ne concernent que des cibles homogènes. A des énergies inférieures à 10 keV, il n'en existe que quelques-unes [20,21]. Il n'y a pas de mesures en deçà de 5 keV, car les couches de traceurs deviennent trop difficiles à réaliser correctement du fait des très faibles épaisseurs requises.

B2. Formulation et modélisation de l'émission X en fonction de la profondeur.

B21. Epaisseur d'analyse.

Lorsque l'on effectue des expériences d'émission X, il est souvent très utile de connaître l'épaisseur qui est effectivement analysée dans l'échantillon. Dans l'absolu, celle-ci correspond au volume dans lequel sont émis tous les photons X caractéristiques détectés. Dans le cas d'une cible massive, l'épaisseur totale d'analyse est la valeur de x pour laquelle la fonction de distribution de l'intensité $\phi(\rho x)$ s'annule. Cependant, le fait que certains électrons gardent une énergie importante même pour des épaisseurs très

grandes (cf.IIB12), ajouté au fait que l'ionisation par fluorescence peut se produire très profondément, confèrent aux fonctions ϕ un caractère asymptotique aux grandes épaisseurs. Il s'ensuit que l'épaisseur totale analysée n'est pas une grandeur accessible expérimentalement. Pour cette raison, on choisit habituellement de s'intéresser à la quantité de matériau donnant naissance à un pourcentage donné de l'intensité détectée, généralement 99%.

Comme l'a montré C.Bonnelle [22], l'épaisseur d'analyse peut être déduite du parcours pratique R_p des électrons dans l'hypothèse du ralentissement moyen. Selon cette hypothèse la dispersion en énergie des électrons est ignorée, de sorte qu'à chaque profondeur x du matériau est associée une énergie pour tout le faisceau transmis, énergie égale à l'énergie moyenne E_m . Dans ces conditions l'épaisseur émissive correspond au trajet parcouru par le faisceau jusqu'à ce que son énergie E_m atteigne la valeur E_s , après quoi il n'y a plus d'émission possible. D'après la relation (II.11), cela s'écrit:

$$(\rho x)_{99\%} = \rho R_p(E_0) - \rho R_p(E_s) = \rho C_{0.01} (E_0^n - E_s^n) \quad (15)$$

Depuis les travaux de Feldman [23] sur le sujet, plusieurs formules similaires ont été proposées (voir par exemple les travaux de Reuter [24] entre 2 et 15 keV, ou de Andersen et al. à haute énergie [25]), qui diffèrent principalement par les valeurs de $C_{0.01}$ et n utilisées.

L'exploitation de formules comme (15) est assujettie à certaines approximations qui peuvent devenir irréalistes dans bien des cas. On peut d'abord constater qu'une telle formulation ne tient pas compte des effets d'absorption, de sorte qu'il s'agit plutôt d'une évaluation de l'épaisseur émissive, et non pas de l'épaisseur d'analyse proprement dite, qui dépend en plus de la détection du signal. De plus, l'hypothèse du ralentissement moyen n'est valable que si les électrons possèdent des probabilités $Q(E)$ d'induire l'émission X à peu près équitablement réparties de part et d'autre de $Q(E_m)$. Aux grandes épaisseurs, cette situation n'est rencontrée que lorsque la section efficace Q varie peu avec l'énergie, c'est-à-dire pour de grandes surtensions ($U > 4$, cf.§A311). Ces considérations laissent prédire que l'utilisation de l'hypothèse du ralentissement continu à basse énergie, où les surtensions appliquées sont souvent faibles (typiquement $1 < U < 5$), est douteuse. Cela a été confirmée expérimentalement par Legrand [26], et ses résultats seront commentés plus en détail au §VIA.

B22. Description analytique de la fonction d'ionisation. Modèles semi-empiriques existants.

Une approche largement employée dans la caractérisation de composés solides en microsonde électronique consiste à rechercher des représentations mathématiques capables de reproduire fidèlement les fonctions d'ionisation expérimentales. Parmi l'ensemble des descriptions qui ont vu le jour ces dix dernières années, trois ont émergé, à propos desquelles une étude comparative récente a été faite par Riveros et al. [27]. Le premier de ces modèles décrit $\Phi(\rho x)$ à partir de courbes gaussiennes (d'après Packwood et Brown [28]), le second utilise des jeux de paraboles (d'après Pouchou et Pichoir [29]), et le troisième approxime $\Phi(\rho x)$ comme un simple quadrilatère (d'après Sewell et al. [30]), ainsi que le montre la **figure 9**. Chacun de ces modèles s'explique à l'aide de paramètres décrivant les articulations A, B et C de la figure 9, à savoir, respectivement, les valeurs de la fonction d'ionisation en surface $\Phi(0)$, au maximum $\Phi(m)$, ainsi que l'épaisseur d'analyse "totale" $\rho x_{99\%}$. Les variations de ces paramètres sont ensuite étudiées en fonction des grandeurs physiques de base telles que E_0 , E_s , Q , Z , η_r , n , etc..., de manière à établir des expressions analytiques générales.

De telles démarches empiriques permettent de décrire les données mais n'apportent pas en général de justifications physiques quant à la forme des courbes $\Phi(\rho x)$. Toutefois, dans le cas du premier de ces modèles, développé par Packwood et Brown [28], les auteurs ont tenté d'interpréter le profil gaussien de la partie décroissante des fonctions d'ionisation expérimentales en terme de parcours aléatoire des électrons dans les échantillons. La distribution gaussienne centrée à la surface de l'échantillon est modifiée aux petites épaisseurs par un régime transitoire dû à la décollimation du faisceau incident (voir **figure 10**). La formulation suivante est finalement retenue:

$$\Phi(\rho x) = \exp[-\alpha^2(\rho x)^2] \{ \gamma - [\gamma - \Phi(0)] \exp(-\beta \rho x) \} \quad (16)$$

où les paramètres $\gamma - \Phi(0)$ et β décrivent le régime transitoire, et α et γ décrivent la gaussienne. Ces paramètres sont évalués à l'aide d'un modèle faisant intervenir la loi du ralentissement continu de Bethe, ainsi que la section efficace élastique de Rutherford, d'où sont dérivés le libre parcours moyen élastique des électrons et leur dispersion angulaire. Dans cette représentation, les électrons sont diffusés aléatoirement à la fin du régime transitoire, ce qui accroît leur trajet moyen dans une tranche dx d'un facteur égal à π .

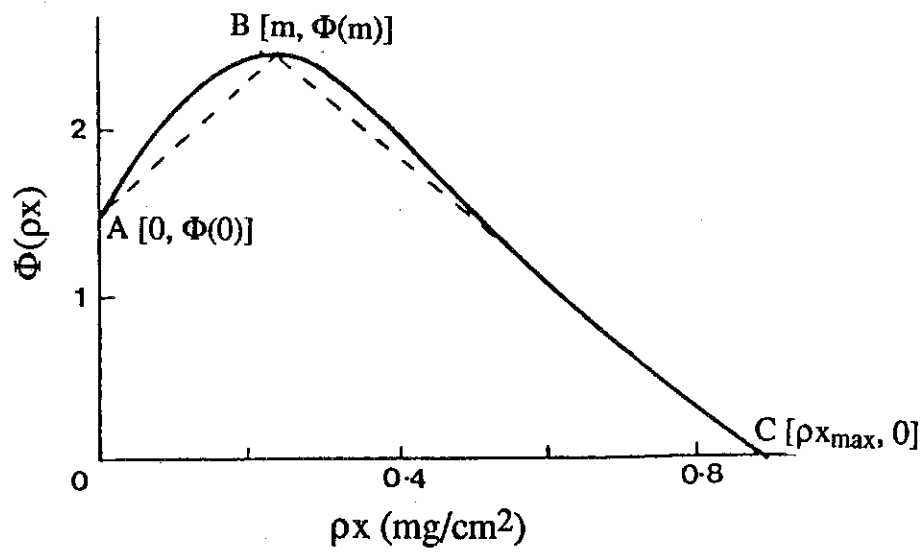


Figure 9: Représentation de la fonction d'ionisation sous la forme d'un quadrilatère (OABC), d'après Sewell et al. [29].

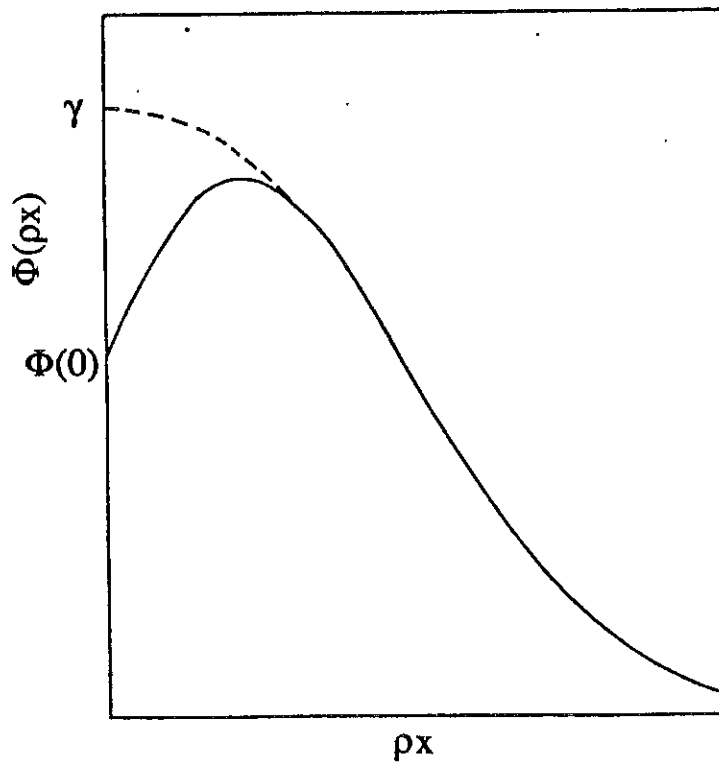


Figure 10: Modèle gaussien pour la fonction d'ionisation, d'après Packwood et al. [27].

Ces modèles prédisent les fonctions d'ionisations dans le cas d'échantillons homogènes irradiés par des électrons de relativement haute énergie. Leur nature essentiellement empirique restreint leur champ d'application au domaine dont ils sont issus. Notamment, leur extrapolation à basse énergie est hasardeuse compte tenu de l'amplitude particulière des variations observées dans ce domaine pour certaines des grandeurs physiques constitutives de ces modèles (Q , η_r , n ,...). Par ailleurs, le peu de données expérimentales en deçà de 5 keV fait qu'il n'y existe aucune formulation analytique spécifiquement adaptée à ce domaine.

Cas des systèmes stratifiés.

L'absence de mesures de $\Phi(\rho x)$ pour des systèmes film/substrat est un obstacle à l'établissement de tels formalismes pour l'analyse d'échantillons stratifiés. La procédure usuellement employée, dans le cadre des modèles analytiques précités, pour prédire la fonction d'ionisation associée à de tels échantillons, consiste à affecter les différents paramètres de valeurs intermédiaires entre celles propres au film et celles propres au substrat. Des lois de pondérations pour ces paramètres ont ainsi été proposées par Packwood [31] pour le modèle gaussien, et Pouchou et al. pour le modèle parabolique [32]. La représentation finale obtenue pour $\Phi(\rho x)$ est alors elle-même intermédiaire entre celles qu'on aurait dans le cas d'échantillons homogènes constitués du film pur d'une part, et du substrat pur d'autre part. Dans une étude récente, Mackenzie [33] a montré les insuffisances de ces représentations pondérées, notamment dans les cas où les numéros atomiques du film et du substrat sont très différents. Les tendances prédites par ces modèles pour certaines caractéristiques des fonctions d'ionisation sont même parfois inverses de celles obtenues à l'aide de calculs de Monte-Carlo [34].

Une autre approche, très différente des méthodes d'ajustements décrites pour les modèles empiriques précédents, a été proposée par Reuter [35] pour pouvoir décrire la fonction d'ionisation dans le cas film/substrat. Cet auteur base la constitution de son modèle sur un certain nombre de grandeurs phénoménologiques indépendantes. La probabilité d'ionisation s'y exprime simplement comme suit:

$$\Phi(\rho x) = \frac{Q[E_m(\rho x)]}{Q(E_0)} \eta_t(\rho x) \left\langle \frac{dy}{dx} \right\rangle_{k=1,2,3,\dots} \quad (17)$$

Il s'agit d'une description utilisant l'hypothèse du ralentissement moyen pour les électrons primaires ($E=E_m$). L'émission y est proportionnelle au nombre η_t d'électrons

transmis ($k=1$) à la profondeur ρx , ce qui décrit ainsi la partie décroissante de Φ . Le facteur $\langle dy/dx \rangle$ définit un accroissement du trajet moyen qui rend compte globalement de la diffusion angulaire pour tous les électrons primaires $k=1,2,3,\dots$ (voir figure 11). Reuter intègre le rôle de la nature du substrat en substituant, là où il intervient dans la formulation de $\Phi(\rho x)$, le coefficient de rétrodiffusion du massif η_r par le coefficient $\eta_{rF/S}$ correspondant à un film F d'épaisseur massique ρx déposé sur un substrat S (cf. §IIC213).

Les déterminations des grandeurs constitutives de ce modèle proviennent d'expériences indépendantes, concernant notamment la transmission d'électrons à travers des lames minces. Comme nous l'avons montré aux chapitres II et III, ces grandeurs sont connues même à basse énergie. Cela suggère que ce genre de représentation peut être utilisé pour modéliser les fonctions d'ionisation en deçà de 5 keV.

Ce modèle donne de bons résultats pour l'étude de systèmes film/substrat entre 4 et 30 keV. Cependant, comme le souligne lui-même l'auteur, ces résultats ne concernent que des cas où $U_0 > 2.5$. En deçà de cette valeur les fortes variations de la section efficace Q font que l'approximation du ralentissement moyen devient inutilisable.

B23. Modèles théoriques pour l'émission X.

Les méthodes théoriques mises en oeuvre pour décrire l'émission X caractéristique induite par électrons sont semblables à celles utilisées pour la modélisation de l'interaction électron-matière (cf. §IIA2), sinon qu'elles tiennent compte, de surcroît, de la probabilité d'ionisation Q du processus en question.

Outre les travaux dus à D.B.Brown et al. [36] et Lantto [37], qui s'attachent à rendre compte de quelques fonctions d'ionisations expérimentales (pour $E_0 > 10$ keV) en résolvant l'équation de transport de Boltzmann, les approches théoriques de l'émission X induite par électrons sont essentiellement basées sur des méthodes statistiques de type Monte-Carlo. Le ralentissement des électrons y est le plus souvent calculé à partir de la relation de Bethe qui donne une valeur moyenne des pertes d'énergie [38,39]. Cela conduit en général à de bons résultats dans le domaine de la micro-sonde ($E_0 > 15$ keV). Pour des énergies moindres, il est nécessaire d'appliquer d'autres lois de ralentissement comme celle de Raho-Sahib [11,40].

Le fait d'affiner des représentations où l'énergie de chaque électron est ramenée à une valeur moyenne commune, ne permet pas d'achever une description fiable dans les domaines où la section efficace varie fortement. C'est le cas lorsque la surtension appliquée U_0 est faible ($U < 3$). Murata et al. [11] ont rendu compte de l'inopportunité de l'approximation "ralentissement continu" en simulant la production des raies $AuL\alpha$ ($U_0=1.25$) et $AuM\alpha$ ($U_0=1.55$) dans des films d'or d'épaisseurs croissantes déposés sur silicium. La déviation enregistrée par rapport à l'expérience y est d'autant plus forte que le film est épais, du fait de la plus grande dispersion en énergie des électrons. D'une manière générale, l'approximation continue amène à sous-évaluer l'intensité émise aux grandes profondeurs.

Une alternative consiste à tenir compte des pertes d'énergie statistiques discrètes dans le matériau. Pouchou et al. [41] ont ainsi simulé les raies Al et $SiK\alpha$ pour des systèmes Al (films épais)/ Si (substrats) de manière satisfaisante pour des énergies entre 5 et 10 keV, mais au prix de temps de calculs conséquents.

C. INTENSITÉ ÉMERGEANT D'UN ÉCHANTILLON SEMI-INFINI.

C1. Effet de la réabsorption.

Soit $dI(\rho x)$ l'intensité issue de la profondeur x , $x+dx$ émergeant de l'échantillon. D'après la figure 9, l'épaisseur parcourue par le rayonnement jusqu'à sa sortie de la cible est $x/\sin\psi$ et la loi d'atténuation (II.8) s'écrit:

$$dI(\rho x) = I(\rho x) d\rho x \exp(-\mu \rho x / \sin\psi) \quad (18)$$

μ est le coefficient d'absorption massique du matériau pour la longueur d'onde considérée. De manière globale, μ croît avec Z et avec la longueur d'onde λ ; cette dernière variation n'est pas monotone comme le montre la **figure 11** [42]. On y voit que μ passe par une série de discontinuités d'absorption correspondant aux énergies de liaison des différentes orbitales atomiques nlj . Entre deux seuils d'absorption, μ peut être décrit par des fonctions du type:

$$\mu = B(Z) E_s(nlj) \lambda^{q(Z, nlj)} \quad (19)$$

où B et q sont des fonctions tabulées [43,44].

Les coefficients d'absorption ne sont pas toujours connus avec une bonne précision, en particulier dans le domaine des rayons X mous. La **figure 12** (d'après [45] p313) fait part des valeurs expérimentales de μ mesurées par différents auteurs pour les raies $L\alpha$ des éléments de la première série des éléments de transition. Les résultats concernant une même raie varient dans un rapport trois.

Dans le cas d'un alliage, le coefficient d'absorption massique total s'obtient à partir des fractions massiques c_i de chaque composant i :

$$\mu_T = \sum_i c_i \mu_i \quad (20)$$

L'effet de la réabsorption varie grandement avec l'énergie incidente des électrons, du fait de l'augmentation rapide de la profondeur de pénétration avec E_0 . En posant

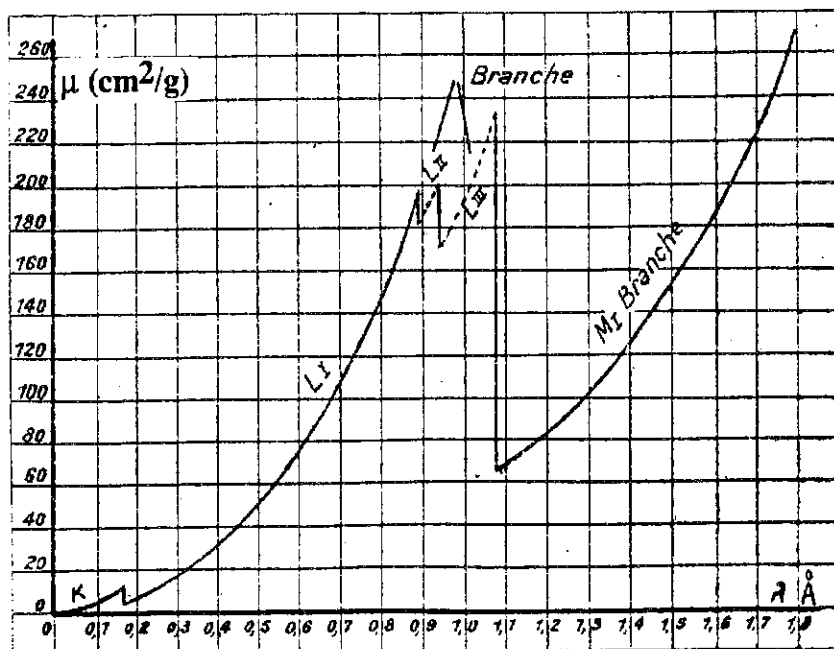


Figure 11: Variation du coefficient massique d'absorption avec la longueur d'onde du rayonnement X. Cas du platine (d'après [41]).

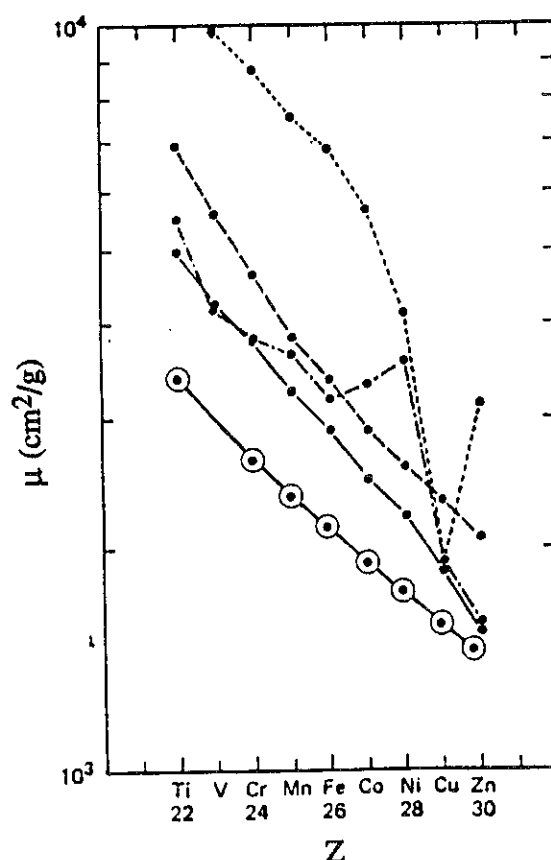


Figure 12: Coefficient massique d'auto-absorption pour la raie $L\alpha$, $22 \leq Z \leq 30$, selon différents auteurs; d'après [44]. \odot , Henkē et Ebizu (1974); ----, Bracewell et Viegeler (1971); ---, Colby (1968); - . - . -, Kyser (1972); —, Cook et Stewardson (1964).

$\chi = \mu / \sin \psi$, on peut définir le rapport $f(\chi)$ de l'intensité détectée à l'intensité émise par un échantillon massif, comme suit:

$$f(\chi) = \frac{I(\chi)}{I(0)} = \frac{\int_0^{\infty} \Phi(\rho x) \exp(-\chi \rho x) d\rho x}{\int_0^{\infty} \Phi(\rho x) d\rho x} \quad (21)$$

La figure 13 montre les résultats obtenus par Legrand [26] pour $f(\chi)$ avec des échantillons de numéro atomique $13 < Z < 80$, à basse énergie ($E_0 = 3.8$ keV). La plage de valeurs de χ représentée sur ce graphique ($0 < \chi < 30000$ cm²/g) correspond à celle de nos expériences à basse énergie. Pour $\chi \approx 30000$ cm²/g, la moitié de l'intensité émise est réabsorbée dans l'échantillon ($f(\chi) > 0.5$). Dans le cas général ($\chi < 15000$ cm²/g), nous aurons plutôt $f(\chi) > 0.75$. Rappelons que $f(\chi)$ n'est ici défini que dans le cas de cibles massives. Lorsque nous aurons à traiter le cas de l'émission caractéristique par des films minces déposés sur substrats, la proportion réabsorbée sera moindre.

Comparativement, l'utilisation d'électrons ayant des énergies supérieures à 10 keV (domaine de la micro-sonde classique) augmente considérablement l'influence de la réabsorption. C'est ainsi qu'à 29 keV, pour $\chi < 5000$ cm²/g, $f(\chi)$ peut tomber en-deçà de 0.2 [46], alors que la situation est nettement plus favorable à $E_0 = 3.8$ keV ($f(\chi) > 0.9$ d'après la figure 13).

C2. Effets de la fluorescence.

C21. Fluorescence caractéristique.

Si l'on considère un échantillon composé de deux éléments i et j et si l'énergie d'une raie caractéristique de j est plus grande que l'énergie seuil E_{si} de la raie caractéristique de i qu'on étudie, l'ionisation de i par la raie ' j ' provoque une fluorescence parasite $I_{j \rightarrow i}^F$ qui s'ajoute à l'intensité I_i de la raie ' i '.

Dans le domaine de la micro-sonde, la contribution de la fluorescence caractéristique peut atteindre 40% dans des cas très défavorables (Ni-Fe, avec $c_{Fe} \approx 0$).

Elle n'excède cependant généralement pas quelques pourcents. Elle diminue rapidement avec la différence $E_0 - E_{si}$, et peut être négligée pour $E_0 - E_{si} < 5$ keV (d'après [45], p322).

Le traitement complet de la correction de fluorescence caractéristique est complexe. En première approche, nous la négligerons. Il sera possible de l'introduire ultérieurement dans notre modèle, en utilisant des formulations analytiques adaptées, issues, par exemples, des travaux de Reed[47] ou Heinrich [48].

C22. Fluorescence du continuum.

Le rayonnement continu dont l'énergie est supérieure à l'énergie seuil d'une radiation peut produire la fluorescence. Ce phénomène a été étudié en détail par Henoc [49]. On montre que le rapport S de l'intensité I_F^c fluorescée du fait du rayonnement continu à l'intensité totale I est quasiment indépendant de E_0 . S croît par contre rapidement avec Z ($S \propto Z^4$ pour une ionisation K). La **figure 14** rend compte de valeurs de S expérimentales et calculées (d'après [50]) pour les raies $K\alpha$ et $L\alpha$ en fonction de Z . Ainsi qu'on peut le voir, cette correction devient importante (40%) pour des raies de grande énergie d'excitation E_s . Elle dépasse cependant rarement 15% dans le domaine classique de la microsonde ($E_0 \leq 30$ keV). A basse énergie, nous pourrions négliger cette correction puisque la condition $E_s < E_0 < 5$ keV impose $Z < 20$ pour les raies K et $Z < 50$ pour les raies L, ce qui correspond à $S < 5\%$ d'après la figure 14. La façon dont nous tenons compte de cette fluorescence à plus haute énergie sera traitée au §IVB2.

C3. Domaines d'application.

L'obtention de la fonction d'ionisation $\Phi(\rho x)$ peut revêtir des intérêts divers selon le type de caractérisation que l'on souhaite effectuer; le type de caractérisation dépend lui-même du domaine d'énergie utilisé.

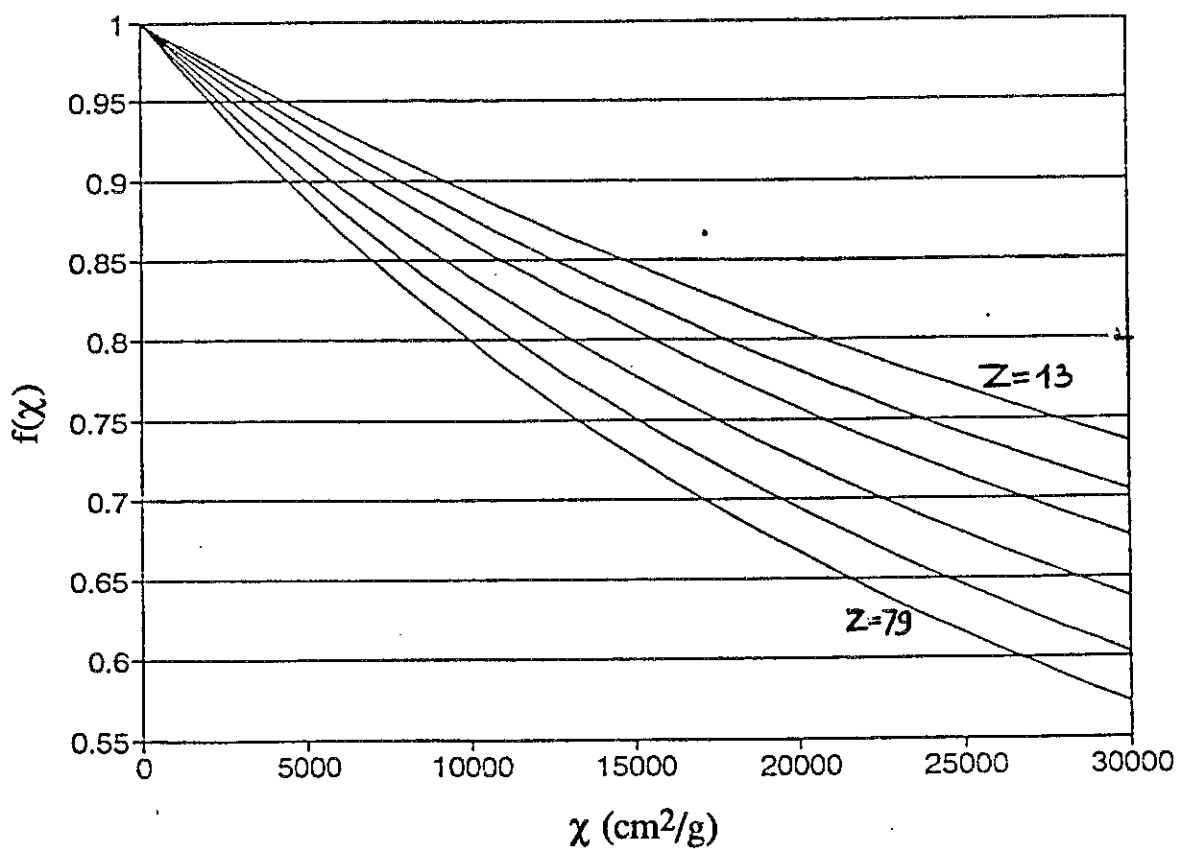


Figure 13: Correction d'absorption $f(\chi)$ à $E_0=3.8$ keV, d'après [25].

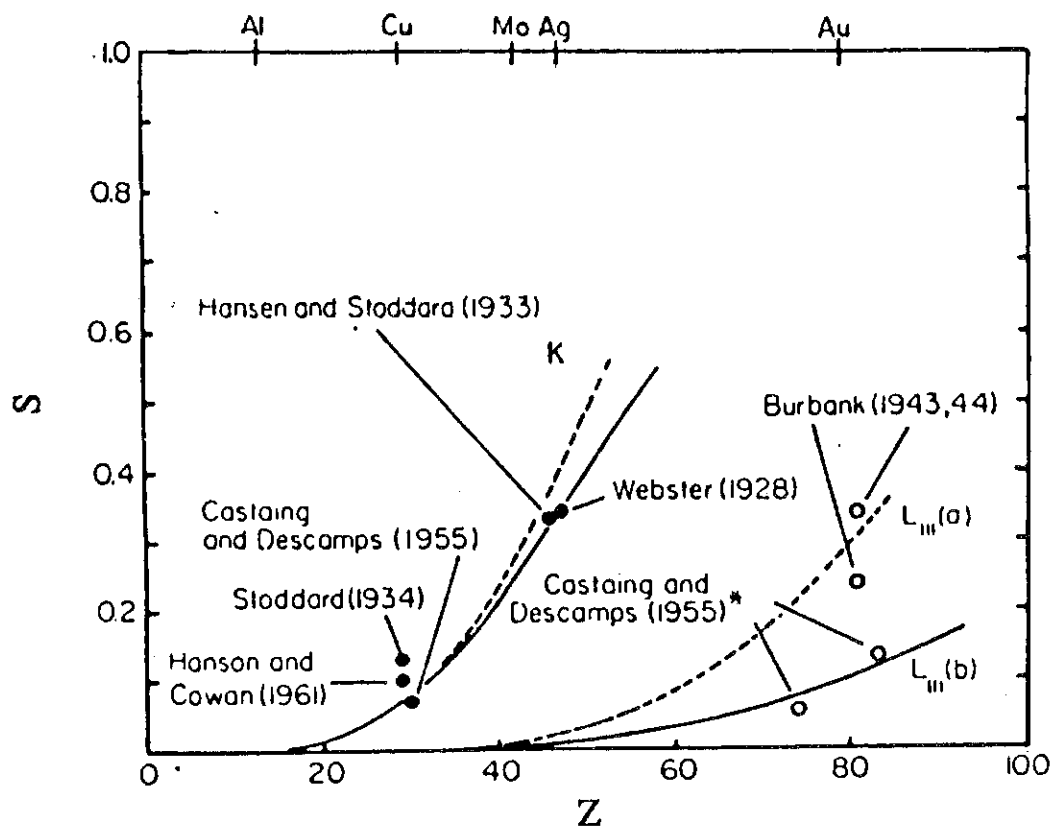


Figure 14: Proportion S de l'intensité provenant de la fluorescence du continuum, d'après [49].

C31. Micro-sonde électronique. Méthode ZAF.

La fonction d'ionisation $\Phi(\rho x)$ est généralement utilisée pour interpréter les mesures d'intensités obtenues à partir d'échantillons homogènes de compositions inconnues, et ce afin d'en déduire les concentrations des divers constituants. L'interprétation de ces mesures utilise certaines approximations concernant l'interaction électrons-matière. Or, les différents modèles décrivant cette interaction sont mieux adaptés aux hautes énergies. Comme c'est également pour ces énergies que les données expérimentales concernant les distributions ϕ sont déterminées le plus aisément, on comprend pourquoi les méthodes développées en micro-analyse quantitative s'appliquent surtout pour $E_0 > 10$ keV.

Le protocole d'analyse utilisé en micro-sonde électronique, appelé méthode ZAF, consiste à mesurer l'intensité I_{ie} d'une raie caractéristique d'un élément i dont on cherche la concentration massique c_{ie} dans un échantillon e homogène, de composition inconnue, puis à rapporter cette intensité à l'intensité I_{is} d'un échantillon standard s de composition connue (généralement l'élément i pur: $c_{is}=1$). Les mesures de I_{ie} et I_{is} s'effectuent dans les mêmes conditions (E_0 , ψ , taille de la cible, sensibilité du détecteur,...). L'intensité I est proportionnelle au nombre de moles d'atomes i par unité de volume, qui est donné par $n_i = c_i (\rho/A)$; I est donc proportionnelle à c_i .

Si l'on tient compte des corrections liées à la réabsorption (cf.§C1) et à la fluorescence (cf.§C2), $\Phi(\rho x)$ est reliée à l'intensité $I(\rho x_{\max})$ émise par un échantillon d'épaisseur x_{\max} détectée dans un angle solide $\Delta\Omega$, par:

$$I_i(\rho x_{\max}) = \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \left(1 + \frac{I^F}{I^{k=1,2,3}} \right) f(\chi) c_i \int_0^{\rho x_{\max}} \Phi(\rho x) d\rho x \quad (22)$$

Utilisant l'expression (22), avec $x_{\max}=\infty$ puisque les échantillons considérés sont massifs et homogènes, le rapport $K_i = I_{ie}/I_{is}$ s'écrit :

$$K_i = \frac{c_{ie} Z}{c_{is}} A F \quad (23)$$

$$\text{avec } Z = \frac{\int_0^\infty \Phi_e(\rho x) d\rho_e x}{\int_0^\infty \Phi_s(\rho x) d\rho_s x}, A = \frac{f(\chi_e)}{f(\chi_s)} \text{ et } F = \frac{1 + \frac{I_e^F}{I_e^k}}{1 + \frac{I_s^F}{I_s^k}}.$$

Z, A, F sont respectivement les facteurs de correction du *nombre atomique*, de l'*absorption*, et de *fluorescence*. D'après leurs définitions on voit que Z et A dérivent directement de la fonction $\Phi(\rho x)$ et peuvent être déterminés si cette dernière fonction est connue.

Dans le domaine de la micro-sonde électronique et pour des échantillons homogènes, le facteur d'absorption A est généralement le plus important et c'est celui qu'on essaye de déterminer avec la plus grande précision, notamment en affinant les représentations de $\Phi(\rho x)$.

Le facteur Z rend compte de la différence entre les propriétés de diffusion du faisceau primaire (ralentissement et rétrodiffusion) par les échantillons e et s . D'un échantillon à l'autre, ces deux propriétés peuvent varier assez fortement, mais leurs effets ont tendance à se compenser et la correction de nombre atomique excède rarement 15%. Z peut également être estimé à partir de lois de ralentissement continu de type Bethe et du coefficient de rétrodiffusion η_r , comme l'ont fait, par exemple, Scott et al.[51].

La correction de fluorescence F est généralement négligée, sauf dans certains cas particuliers, par exemple lorsque la fluorescence caractéristique est importante.

Les trois facteurs de correction Z, A et F étant dépendants de la composition de e , la concentration c_{ie} est déduite de la relation (23) par une procédure itérative, en prenant $ZAF=1$ comme condition initiale.

L'utilisation d'un échantillon standard permet de réduire les erreurs (approximations, incertitudes expérimentales) commises lors du calcul des diverses corrections. En effet, ces erreurs se compensent dans le quotient (23). A cet égard, soulignons que l'obtention de résultats précis par la méthode ZAF implique que l'on possède un échantillon standard de bonne qualité, ce qui n'est pas toujours évident à réaliser.

La méthode ZAF peut également être employée pour tenter de caractériser des échantillons plus complexes du type film/substrat. Le protocole est le même que dans le cas d'échantillons simples, mais alors x_{\max} est fini pour l'échantillon e . Les résultats sont moins fiables du fait des incertitudes qui existent sur les fonctions $\Phi_e(\rho x)$ dans le cas des systèmes stratifiés (cf. §B22).

C32. Emission X induite par électrons à basse énergie.

Lorsque l'on désire obtenir de surcroît des informations qualitatives sur les échantillons (états chimiques des constituants), on est amené à faire de la spectroscopie de rayons X de basse énergie ($0.1 < h\nu < 5$ keV, domaine dit des rayons X "mous"), pour raisons suivantes:

1°) Les orbitales atomiques impliquées dans les liaisons chimiques sont les orbitales de valence et les raies X caractéristiques qui sont sensibles à l'état chimique sont celles qui impliquent ces orbitales. Or, ces transitions sont plus intenses et mieux résolues dans le domaine des rayons X mous.

2°) Les phénomènes chimiques intéressants interviennent souvent à la surface ou aux interfaces entre deux phases, c'est-à-dire sur des épaisseurs faibles (de l'ordre du nm). A cet égard, l'utilisation d'électrons excitateurs ayant des énergies proches du seuil d'ionisation ($E_0 - E_s \approx 10^2$ eV) augmente la sensibilité de la méthode, du fait de leur petit parcours émissif dans l'échantillon. Comme le taux d'excitation E_0/E_s doit dans le même temps garder une valeur relativement élevée pour assurer des conditions de détection suffisante ($U_0 > 1.25$), il faut choisir des transitions ayant un seuil E_s le plus faible possible, c'est-à-dire dans le domaine des rayons X mous.

La spectroscopie de rayons X mous menée près du seuil suppose donc l'utilisation d'électrons excitateurs de basse énergie ($E_0 < 5$ keV).

Le problème de la prédiction de l'intensité X caractéristique émise à basse énergie n'est pas nouveau (voir à ce sujet les travaux de C. Bonnelle sur les variations de l'intensité des raies L du nickel en fonction de E_0 [22]). Comme dans le domaine de la microsonde, la fiabilité de l'interprétation des mesures d'intensité X dépend largement de la représentation utilisée pour décrire $\Phi(\rho x)$. Le problème principal qui caractérise le domaine des basses énergies est qu'il n'existe précisément pas, jusqu'à présent, de modèles qui puissent assurer de manière satisfaisante la description de $\Phi(\rho x)$, surtout au

voisinage du seuil. Cette lacune découle d'une part des difficultés rencontrées sur le plan théorique pour décrire correctement l'interaction faisceau d'électrons-matière à basse énergie (cf. §IIA et IIIB23), d'autre part de l'absence quasi totale de mesures expérimentales dans ce domaine. L'établissement d'un formalisme semi-empirique qui puisse décrire $\Phi(\rho x)$ à basse énergie est l'objet du présent travail, et nous verrons comment y parvenir dans le prochain chapitre.

Références III:

- [1]: R.Woldseth. (1973). *X-Ray Energy Spectrometry*, Kevex Corp., Foster City, California.
- [2]: H.Bethe. (1930). *Ann.Phys.* **5**. 325.
- [3]: R.Hippler, W.Jitschin. (1982). *Z.Phys.A-Atoms and Nuclei.* **307**. 287.
- [4]: D.L.Moores, L.B.Golden, D.H.Sampson. (1980). *J.Phys.B:At.Molec.Phys.* **13**. 385.
- [5]: R.Hippler, H.Klar, K.Saeed, I.McGregor, A.J.Duncan, H.Kleinpoppen. (1983). *J.Phys.B:At.Molec.Phys.* **16**. L617.
- [6]: M.Grizinski. (1965). *Phys.Rev.A.* **138**. 336.
- [7]: G.H.Wannier. (1953). *Phys.Rev.* **90**. 817.
- [8]: A.R.Rau. (1971). *Phys.Rev.A.* **4**. 207.
- [9]: H.Klar. (1981). *J.Phys.B:At.Molec.Phys.* **14**. 3255.
- [10]: R.Hippler, K.Saeed, I.McGregor, H.Kleinpoppen. (1982). *Z.Phys.A-Atoms and Nuclei.* **307**. 83.
- [11]: K.Murata, K.Sugiyama. (1989). *J.Appl.Phys.* **66**. 4456.
- [12]: R.Butz, H.Wagner. (1973). *Surface.Sci.* **34**. 693.
- [13]: C.J.Powell. (1989). *Ultramicroscopy.* **28**. 24.
- [14]: E.Casnati, A.Tartari, C.Baraldi. (1982). *J.Phys.B: At.Molec.Phys.* **15**. 155.
- [15]: H.Platten, G.Schiwietz, G.Nolte. (1985). *Phys.Lett.* **107A**. 83.
- [16]: J.L.Labar. (1991). *X-Ray Spectrom.* **20**. 111.
- [17]: M.O.Krause. (1979). *J.Phys.Chem.Ref.Data.* **8**. 307.
- [18]: R.Castaing, J.Descamps. (1955). *J.Physique.* **16**. 304.
- [19]: R.Castaing, J.Descamp, dans "*Electron Beam X-Ray Microanalysis*". Ed. K.F.J.Heinrich, Van Nostrand Reinhold Cy N.-Y.(1981).
- [20]: J.D.Brown, L.Parobeck. (1976). *X-Ray Spectrom.* **5**. 36.
- [21]: S.Foruno, K.Izui.(1971). *Jap.J.Appl.Phys.* **10(8)**. 1077.
- [22]: C.Bonnelle. (1964). Thèse de la faculté des sciences de Paris. 18.
- [23]: C.Feldman. (1960). *Phys.Rev.* **117**. 455.
- [24]: W.Reuter, J.D.Kuhtsis, A.Lurio, D.F.Kyser. (1978). *J.Phys.D:Appl.Phys.* **11**. 2633.
- [25]: C.A.Andersen, M.F.Hasler. (1966). *4° ICXOM*. Ed.R.Castaing, P.Descamps, J.Philibert. Hermann, Paris. 310.
- [26]: P.Legrand.(1992). Thèse. Univ.Mons-Hainault.Belgique.
- [27]: J.Riveros, G.Castellano.(1993). *X-Ray Spectrom.* **22**. 3.

- [28]: R.Packwood, J.Brown.(1981).*X-Ray Spectrom.* **10**. 138.
- [29]: J.L.Pouchou, F.Pichoir.(1987).*X-Ray Optics and Microanalysis*. Ed.J.Brown, R.Packwood. Univ.West.Ontario. 249.
- [30]: D.Sewell, G.Love, V.Scott.(1985).*J.Phys.D.* **18**. 1245.
- [31]: R.H.Packwood.(1991).*Electron Probe Quantitation*. Ed.K.F.J.Heinrich, D.E.Newbury. (N.-Y.:Plenum).191.
- [32]: J.L.Pouchou, F.Pichoir.(1984).*Rech.Aerosp.* **5**. 349.
- [33]: A.P.Mackenzie.(1993).*Rep.Prog.Phys.* **56**. 557.
- [34]: N.Amman, P.Karduck.(1990).*Microbeam Analysis*. Ed.J.R.Michael, P.Ingram. San-Francisco Press. 150.
- [35]: W.Reuter. (1972).*6° ICXOM*. Ed.G.Shinoda, K.Kohra, T.Ichinokawa. Univ.Tokyo Press, Tokyo.121.
- [36]: D.B.Brown, D.B.Wittry, D.F.Kyser. (1969). *J.Appl.Phys.* **40(4)**. 1627.
- [37]: V.Lantto. (1979). *J.Phys.D:Appl.Phys.* **12**. 1181.
- [38]: J.Henoc, F.Maurice. (1972).*6° ICXOM*. Ed.G.Shinoda, K.Kohra, T.Ichinokawa. Univ.Tokyo Press, Tokyo.113.
- [39]: K.Murata, T.Matsukawa, R.Shimizu. (1972).*6° ICXOM*. Ed.G.Shinoda, K.Kohra, T.Ichinokawa. Univ.Tokyo Press, Tokyo.105.
- [40]: G.Love, M.G.C.Cox, V.D.Scott. (1977).*J.Phys.D:Appl.Phys.* **10**. 7.
- [41]:J.L.Pouchou, F.Pichoir, F.Girard.(1980).*J.Microsc.Spectrosc. Electron.* **5**. 425.
- [42]: Y.Cauchois.(1974). "Introduction à l'étude expérimentale de la structure de la matière." Cours. Univ.P.&M.Curie. Paris.
- [43]: J.Leroux, T.P.Thinh. (1977). "Tables révisées des coefficients d'absorption massiques des rayons X". Claisse Scientific Corporation. Quebec.
- [44]: B.L.Henké, P.Lee, T.J Tanaka, R.L.Shimabukuro, B.K.Fujikawa. (1982). *Atom.Data & Nucl.Data Tables*. **27(1)**.
- [45]: J.I.Goldstein, D.E.Newbury, P.Echlin, D.C.Joy, C.Fiori, E.Lifshin. (1981). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum Press. N-Y & London.
- [46]: R.Castaing, J.Descamp, dans "*Electron Beam X-Ray Microanalysis*". Ed. K.F.J.Heinrich, Van Nostrand Reinhold Cy N.-Y.(1981). 266.
- [47]: S.J.Reed. (1965). *B.J.Appl.Phys.***16**.913.
- [48]:K.F.J.Heinrich. (1981)."*Electron Beam X-Ray Microanalysis*". Ed. K.F.J.Heinrich, Van Nostrand Reinhold Cy N.-Y.
- [49]: J.Henoc. (1968). *Quantitative Electron Probe Microanalysis*. Ed. K.F.J.Henrich, NBS.Spec.Publ.**298**, Washington,197.
- [50]: M.Green. (1962). Ph.D.Thesis. Univ.Cambridge. Cité dans [23], p.117.

[51]: V.D.Scott, G.Love. (1992). *X-Ray Spectrom.* 21. 27.

CHAPITRE IV.

**MODÉLISATION SEMI-EMPIRIQUE DE LA PRODUCTION DE
RAYONNEMENT X CARACTÉRISTIQUE PAR IMPACT
D'ÉLECTRONS DANS LES SOLIDES. PROGRAMME "INTRIX".**

IV. MODÉLISATION SEMI-EMPIRIQUE DE LA PRODUCTION DE RAYONNEMENT X CARACTÉRISTIQUE PAR IMPACT D'ÉLECTRONS DANS LES SOLIDES. PROGRAMME "INTRIX".

Nous nous proposons en premier lieu, dans ce paragraphe, de modéliser la production de rayonnement X caractéristique induit par des électrons d'énergie quelconque ($0.5 < E_0 < 100$ keV), dans un échantillon homogène où l'espèce émissive est présente en concentration massique c . Le programme de modélisation ainsi constitué est baptisé "IntriX". Un des objectifs de ce travail est en particulier d'assurer au mieux l'applicabilité du modèle choisi aux basses énergies ($0.5 < E_0 < 5$ keV), et près du seuil d'ionisation ($1 < U_0 < 2.5$). Compte tenu de ce qui a été exposé au chapitre précédent, ce dernier point passe par la prise en compte de la dispersion en énergie des électrons.

A. REPRÉSENTATION DE LA FONCTION D'IONISATION.

Nous avons choisi de représenter la fonction d'ionisation de la manière suivante:

$$\Phi(\rho x) = \sum_k \Phi_k(\rho x) = \frac{1}{\phi_1(0)} \sum_k \phi_k(\rho x) \quad (1)$$

$$\text{avec} \quad \phi_1(0) = n_V N_0 \iota Q(E_0) \quad (2)$$

$$\text{et } \phi_k(\rho x) = n_V N_0 \iota \int_{E_s}^{E_0} dE \left[\frac{dy}{dx}(E_0, E, \rho x) \right]_k g_k(E_0, E, \rho x) Q(E) \quad (3)$$

$n_V = c \rho / A$ est le nombre de moles d'atomes émissifs par unité de volume du matériau. N_0 est le nombre d'électrons incidents.

ι est le facteur d'intensité atomique associé à la transition radiative considérée. Dans un premier temps, nous ne considérerons que des cas où l'état chimique de l'élément émissif reste inchangé; d'après le §IIIA32, nous prendrons donc $\iota=1$.

L'indice k désigne l'ordre d'interaction entre les électrons et les atomes de l'échantillon. Il correspond au nombre de passages effectués par ces électrons dans la tranche $x, x+dx$ (voir figure III.7). Ainsi l'ordre $k=1$ correspond aux électrons traversant pour la première fois dx , donc au faisceau *transmis* à travers l'épaisseur x du matériau considéré. De ce fait, $g_{k=1} \equiv g_t$, où g_t est la fonction de distribution en énergie des électrons transmis. L'ordre $k=2$ est associés aux électrons rétrodiffusés, et ainsi de suite...

Les quantités g_k et Q ont été évaluées dans les chapitres précédents. Seules les fonctions $[dy/dx]_k$ restent indéterminées. Elles traduisent l'allongement du trajet moyen des électrons d'ordre k , d'énergie $E, E+dE$, dans la tranche dx , du fait de la diffusion angulaire. Faute d'informations expérimentales suffisantes sur ces fonctions, nous n'avons pas pu établir de lois empiriques susceptibles de les décrire correctement. Toutefois, dans les paragraphes qui suivent, nous montrons dans quelles mesures il est possible de s'abstraire de la connaissance directe de ces fonctions pour tenir compte de manière réaliste des effets de la diffusion angulaire sur les diverses contributions Φ_k .

B. CALCUL DE LA FONCTION D'IONISATION.

B1. Ordre 1; contribution des électrons transmis.

D'après (1) et (3), la contribution d'ordre 1 à la fonction d'ionisation s'écrit:

$$\Phi_1(\rho x) = \frac{n_V N_0}{\phi_1(0)} \int_{E_s}^{E_0} dE \left[\frac{dy}{dx}(E_0, E, \rho x) \right]_1 g_t(E_0, E, \rho x) Q(E) \quad (4)$$

Considérons la fonction

$$\left[\frac{dy}{dx}(E_0, E, x) \right]_1 = \frac{1}{\cos[\theta(E_0, E, x)]}$$

θ est la déflexion moyenne des électrons transmis d'énergie $E, E+dE$, à la profondeur x , mesurée par rapport à la direction d'incidence. Faute d'information expérimentale suffisante, nous négligeons la dépendance de $[dy/dx]_1$ avec l'énergie E des électrons, et nous ne considérons que l'influence de l'énergie incidente E_0 et de l'épaisseur x . Cela s'écrit:

$$\left[\frac{dy}{dx}(E) \right]_1 = \left[\frac{dy}{dx} \right]_1 = \left\langle \frac{dy}{dx}(E_0, \rho x) \right\rangle_t \quad (5)$$

où $\langle dy/dx \rangle_t$ est le facteur d'accroissement du trajet moyen pour tous les électrons transmis, déjà défini au §IIB13.

Dans cette approximation, on peut réécrire (4) comme suit:

$$\Phi_1(\rho x) \approx \frac{n_V N_0}{\phi_1(0)} \left\langle \frac{dy}{dx} \right\rangle_t \int_{E_s}^{E_0} dE g_t(E_0, E, \rho x) Q(E) \quad (6)$$

L'approximation (5), selon laquelle l'état de diffusion angulaire est indépendant de l'état énergétique des électrons, est satisfaisante lorsque le nombre de déflexions

subies par les électrons est suffisamment important pour assurer une homogénéité statistique des distributions angulaires. Cette condition est d'autant mieux réalisée que l'épaisseur réduite x/X_0 est grande.

L'approximation (5) devient par contre discutable lorsque le nombre de chocs est faible, c'est-à-dire aux petites valeurs de x/X_0 . Dans ce cas, des écarts significatifs sont à prévoir entre les états de diffusion angulaire d'électrons ayant subi des pertes d'énergie différentes. Cela provient du fait que les électrons diffusés le plus élastiquement sont aussi ceux qui sont le plus défléchis lors des collisions avec les atomes (cf. §IIA); leur facteur d'accroissement du trajet moyen $[dy/dx]$ s'en trouve sensiblement augmenté.

Afin de se faire une idée de la validité de (6) aux petites valeurs de x/X_0 , réécrivons (4) de la façon suivante:

$$(4) \quad \Leftrightarrow \quad \Phi_1(\rho x) = \frac{n_V N_0}{\Phi_1(0)} \left[\frac{dy}{dx} \right]_1^{\text{eff}} \int_{E_s}^{E_0} g_t Q dE \quad (7)$$

$$\text{avec} \quad \left[\frac{dy}{dx} \right]_1^{\text{eff}} = \frac{\int_{\epsilon_s}^1 \frac{1}{\cos \theta} g_t Q d\epsilon}{\int_{\epsilon_s}^1 g_t Q d\epsilon} \quad (8)$$

Deux cas sont alors à considérer:

1°) Cas des grandes surtensions: $E_0 \gg E_s \Rightarrow \epsilon_s \approx 0$.

Comme l'épaisseur réduite x/X_0 traversée est faible, et que la surtension est forte ($U_0 > 3$), la section efficace Q est à peu près constante: $Q \approx Q(U_0)$. L'équation (8) se simplifie alors sous la forme:

$$\left[\frac{dy}{dx} \right]_1^{\text{eff}} \approx \frac{\int_0^1 \frac{1}{\cos \theta} g_t d\epsilon}{\int_0^1 g_t d\epsilon} \quad (9)$$

Cette dernière équation, qui définit $[dy/dx]^{\text{eff}}$ comme la moyenne sur tous les électrons de la fonction $1/\cos\theta$, est strictement équivalente à (II.23). Il s'en suit que :

$$\left[\frac{dy}{dx}\right]_1^{\text{eff}} \approx \left\langle \frac{dy}{dx} \right\rangle_t \quad (10)$$

L'équation (7) est donc dans ce cas équivalente à (6); cela montre que, si U_0 est grand, l'approximation (5) est valable même pour x/X_0 petit.

2°) Cas des petites surtensions: $E_0 \approx E_g$.

Dans ce cas, la section efficace Q varie très fortement, de sorte que (8) n'est plus réductible à (9). On s'attend donc à ce que l'utilisation de (6) mène à des erreurs plus importantes dans les domaines où x/X_0 et U_0 sont petits que dans les autres cas.

B2. Ordre $k=2$; contribution des électrons rétrodiffusés.

B21. Contribution à l'émission des électrons rétrodiffusés à travers la surface d'un échantillon massif.

Les seuls électrons primaires qui traversent la surface sont les électrons d'ordre 1 et 2 (cf. figure III.7). D'après la relation (1) la fonction d'ionisation en surface s'écrit alors:

$$\Phi(0) = \frac{\phi_1(0) + \phi_2(0)}{\phi_1(0)} = 1 + \frac{\phi_2(0)}{\phi_1(0)} \quad (11)$$

Nous désignons le rapport des contributions de surface rétrodiffusée et incidente par la fonction suivante:

$$\frac{\phi_2(0)}{\phi_1(0)} = \Phi(0) - 1 = \Phi_r^0 \quad (12)$$

A partir des relations (2) et (3), il vient:

$$\Phi_r^0 = \frac{\int_{E_s}^{E_0} dE \left[\frac{dy}{dx}(E_0, E, x=0) \right]_2 g_r(E) Q(E)}{Q(E_0)} \quad (13)$$

Cette dernière équation peut aussi s'écrire comme suit:

$$\Phi_r^0 = \left[\frac{dy}{dx}(E_0, E_s, x=0) \right]_2^{\text{eff.}} P(E_0, E_s) \quad (14)$$

avec:

$$\left[\frac{dy}{dx} \right]_2^{\text{eff.}} = \frac{\int_{E_s}^{E_0} dE \left[\frac{dy}{dx} \right]_2 g_r Q}{\int_{E_s}^{E_0} dE g_r Q} \quad (15)$$

et

$$P = \frac{1}{Q(E_0)} \int_{E_s}^{E_0} dE g_r Q \quad (16)$$

Pour déterminer la contribution Φ_r^0 des électrons rétrodiffusés à la surface, il nous faut donc évaluer les fonctions P et $[dy/dx]_2^{\text{eff.}}$.

La fonction P peut être extraite directement à partir des distributions de surface $g_r(E)$ obtenues au §II C22. En calculant la relation (16) avec, comme section efficace d'ionisation Q , l'expression préconisée par Hutchin, (formule III.4, $m=0.8$), nous avons obtenu pour P les résultats rapportés **figure 1** (points). La fonction P dépend de deux paramètres : le coefficient de rétrodiffusion η_r , qui gouverne la forme des distributions g_r , et le taux d'excitation $U_0=E_0/E_s$. Les variations de P en fonction de ces paramètres sont bien décrites analytiquement par les fonctions suivantes (courbes continues sur la figure 1):

$$P(\eta_r, U_0) = \eta_r \left\{ 1 - \exp \left[-a (U_0 - 1)^b \right] \right\}$$

avec:

$$\begin{aligned} a &= 0.19 + 1.56 \eta_r \\ b &= 1.22 - 0.97 \eta_r \end{aligned} \quad (17)$$

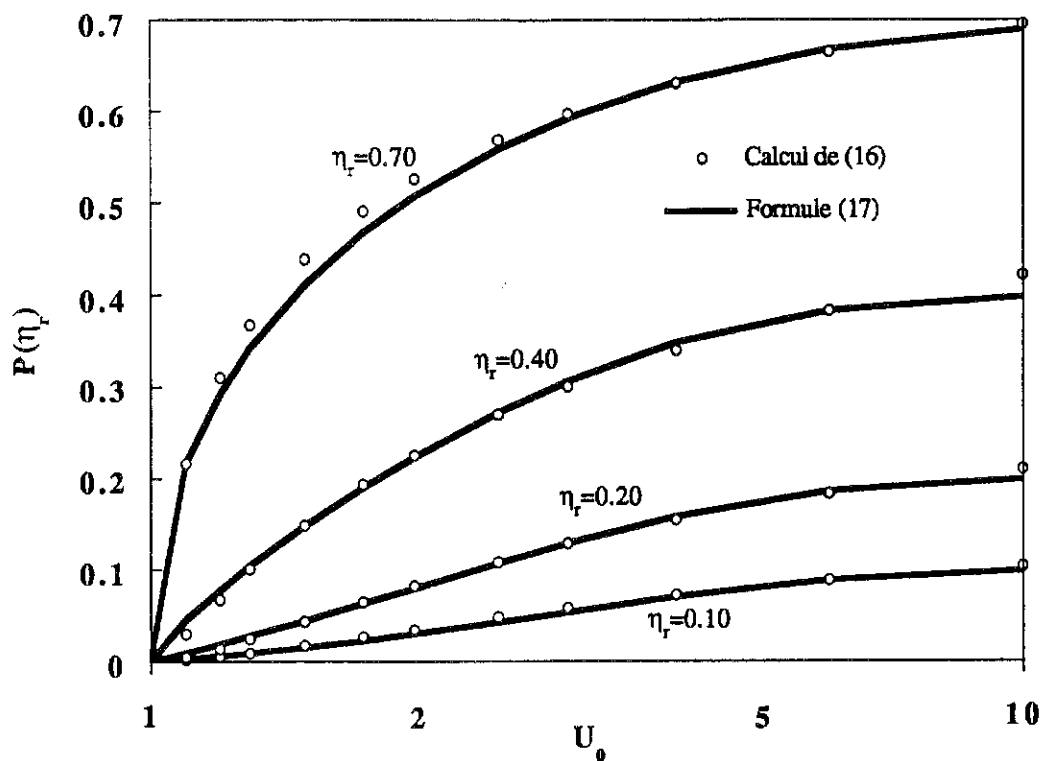


Figure 1: Calcul de la fonction P d'après sa définition (16); comparaison avec la formulation analytique (17) pour différentes valeurs de η_r .

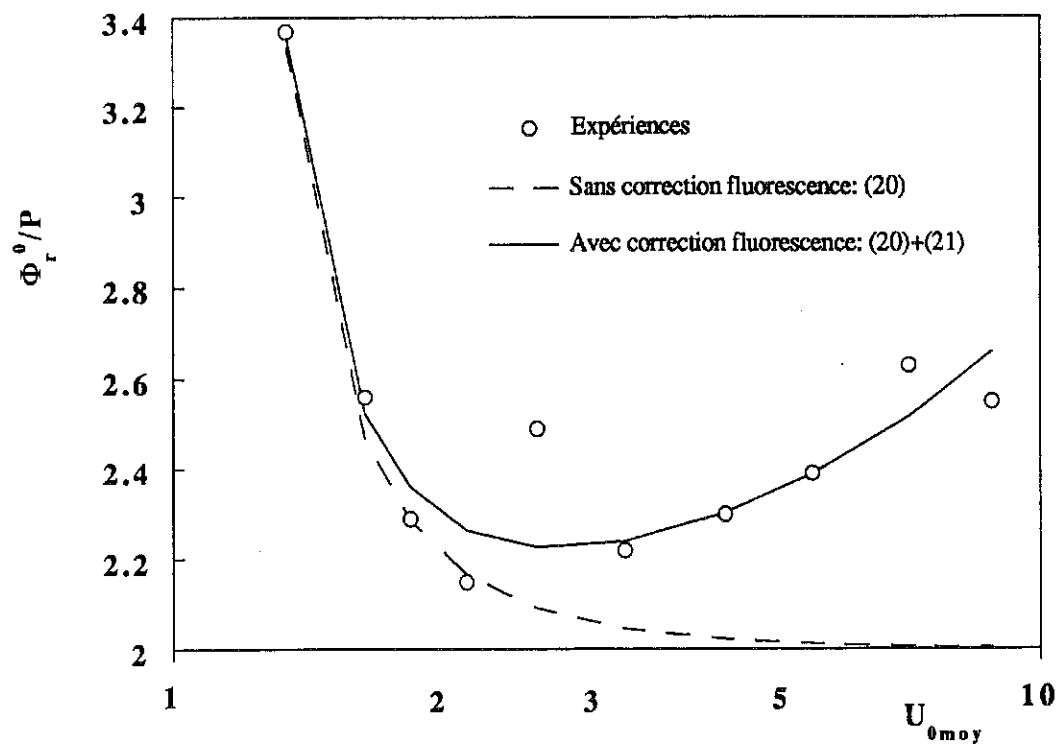


Figure 2: Calcul du trajet moyen effectif des électrons d'ordre 2 d'après les fonctions d'ionisation en surface expérimentales. Influence de la fluorescence du continuum.

La quantité $[dy/dx]_2^{\text{eff}}$ définie en (15) correspond à un "trajet moyen effectif", qui tient compte de la probabilité d'ionisation par intervalle d'énergie $[g.Q]$.

La relation (14) peut s'écrire:

$$\left[\frac{dy}{dx} \right]_2^{\text{eff.}} = \frac{\Phi_r^0}{P} \quad (18)$$

Afin de déterminer $[dy/dx]_2^{\text{eff}}$, nous avons utilisé 69 valeurs expérimentales de $\Phi(0) = 1 + \Phi_r^0$, de sources diverses, toutes rapportées par August et al. [1] pour des éléments allant du carbone à l'or, et pour des surtensions inférieures à 10. Nous avons réuni ces valeurs de $\Phi(0)$ en plusieurs groupes, selon la surtension U_0 à laquelle elles ont été acquises. L'étendue ΔU_0 sur laquelle se constitue chaque groupe de données a été choisie telle que la section efficace $Q(U_0)$ ne varie pas de plus 10% au sein de chacun d'entre eux. La figure 2 montre les valeurs de l'accroissement $[dy/dx]_2^{\text{eff}}$ du trajet effectif moyen calculé à partir de (18) et des données de August et al. Les résultats, tous matériaux confondus, y sont portés en fonction du taux d'excitation moyen $U_{0\text{moy}}$ relatif à chaque groupe.

On constate que le trajet effectif s'accroît brusquement lorsque l'on se rapproche du seuil ($U_{0\text{moy}} \approx 1$). Cette dépendance de $[dy/dx]^{\text{eff}}$ avec U_0 traduit l'hétérogénéité des distributions angulaires rétrodiffusées vis-à-vis de l'énergie des électrons, ainsi que cela avait déjà été observé au §IIB23. Cela montre qu'il est incorrect de considérer que les électrons rétrodiffusés contribuant à l'émission ont une répartition angulaire en $\cos\theta$ lorsque l'on se rapproche du seuil d'ionisation.

Aux grandes surtensions, on s'attend à ce que le trajet effectif diminue continûment vers la valeur 2 caractéristique des répartitions en $\cos\theta$. En fait il augmente quasi-linéairement avec U_0 . Un tel comportement ne peut s'expliquer qu'en faisant intervenir la fluorescence due au rayonnement continu. En effet l'importance de ce facteur expérimental s'accroît avec U_0 puisque le nombre de photons capables d'induire la fluorescence augmente.

En supposant d'une part une croissance linéaire de la contribution de fluorescence F , et d'autre part une décroissance vers la valeur limite 2 pour le trajet effectif *réel* des électrons rétrodiffusés aux grandes surtensions, nous avons pu décrire en première approximation les résultats de la figure 2, de la manière suivante:

$$\frac{\Phi_r^0}{P} = \left[\frac{dy}{dx} \right]_2^{\text{eff.}} + F \quad (19)$$

$$\text{avec} \quad \left[\frac{dy}{dx} \right]_2^{\text{eff.}} \approx 2 + \frac{0.27}{(U_0 - 0.9)^2} \quad (20)$$

$$\text{et} \quad F \approx 0.084 (U_0 - 1) \quad (21)$$

Les courbes correspondant à (19) et à (20) sont reproduites sur la figure 2.

Notons que la formulation (21) ne donne qu'une approche globale de l'influence de la fluorescence du continuum; elle n'explicite en effet aucune dépendance de F avec Z ou avec le type de sous-couche ionisée, comme cela devrait être le cas si l'on se réfère à ce qui a été expliqué au §IIIC22. De plus, les valeurs expérimentales de $\Phi(0)$ qui nous ont servi à établir (21) sont toutes issues du domaine de la microsonde ($E_0 > 5$ keV); dans le domaine des basses énergies, nous ferons l'approximation $F=0$, afin de rester en bonne conformité avec les résultats de Green exposés au §IIIC22.

Nous obtenons finalement, pour le terme d'ordre 2 de la fonction d'ionisation en surface, l'expression empirique générale suivante:

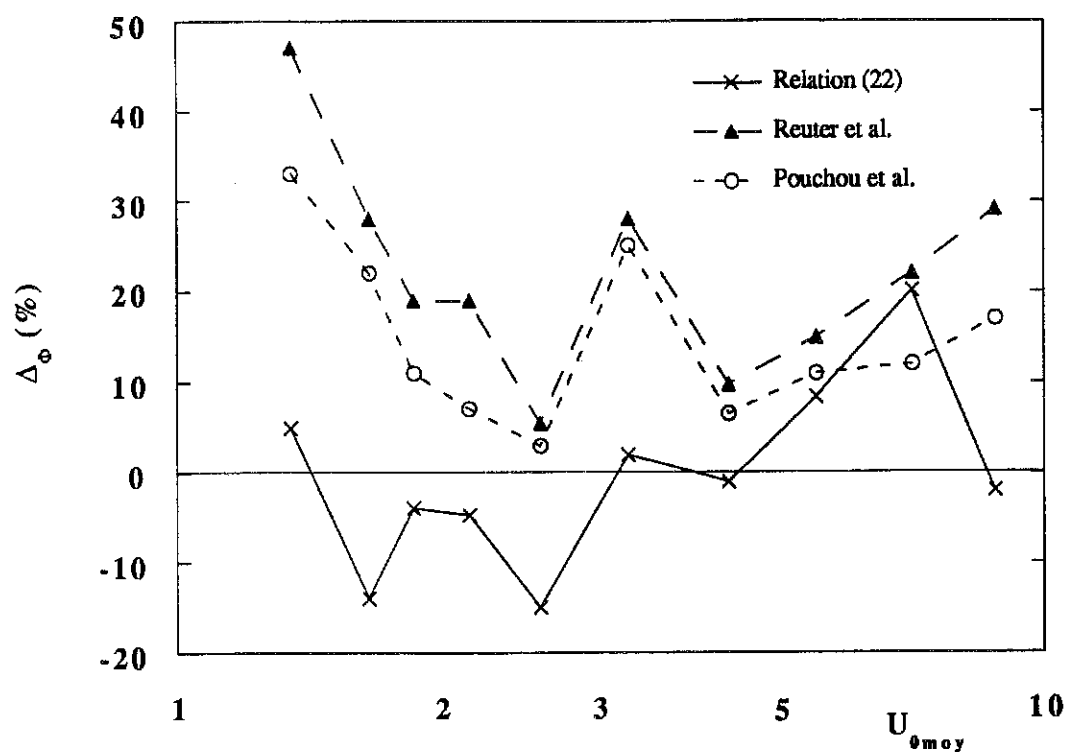
$$\text{avec:} \quad \Phi_r^0(\eta_r, U_0) = \left[2 + \frac{0.27}{(U_0 - 0.9)^2} + F \right] P(\eta_r, U_0) \quad (22)$$

On peut rendre compte de la façon dont l'expression (22) restitue les valeurs expérimentales de Φ_r^0 en calculant les écarts moyens simples et absolus. Ceux-ci sont définis comme suit:

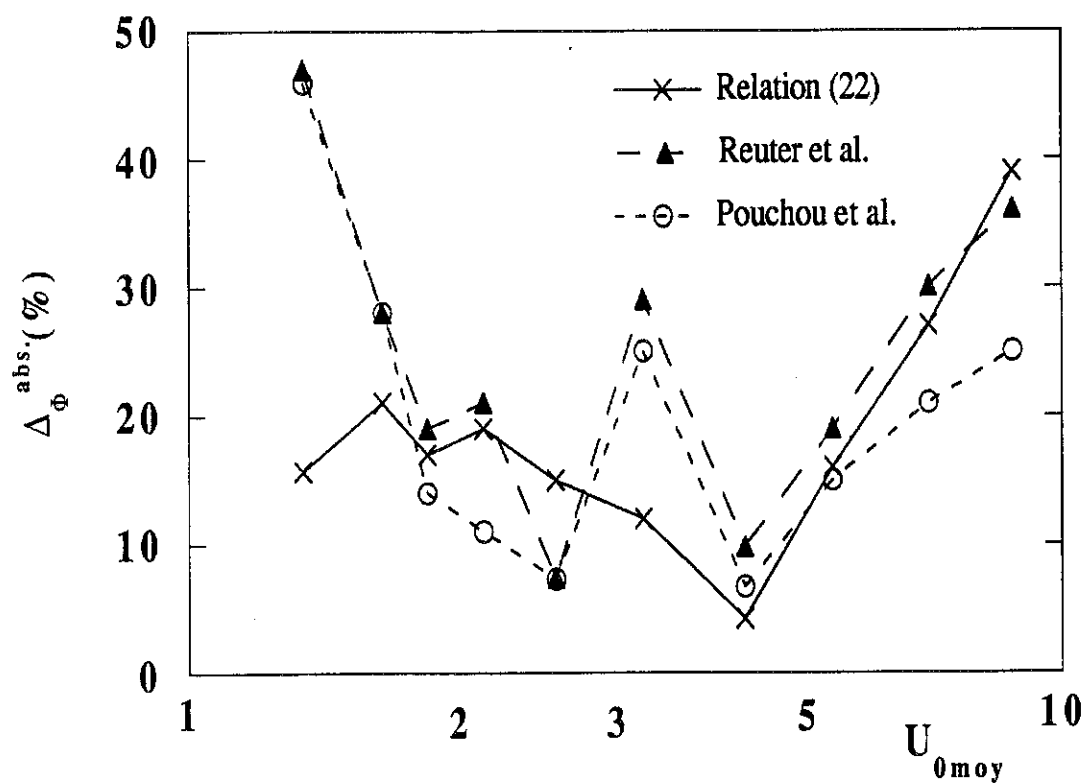
$$\Delta\Phi = \frac{1}{n_d} \sum_{i=1}^{n_d} \frac{\Phi_{r \text{ calc.}}^0 - \Phi_{r \text{ exp.}}^0}{\Phi_{r \text{ exp.}}^0} \quad (23)$$

$$\Delta\Phi^{\text{abs.}} = \frac{1}{n_d} \sum_{i=1}^{n_d} \frac{|\Phi_{r \text{ calc.}}^0 - \Phi_{r \text{ exp.}}^0|}{\Phi_{r \text{ exp.}}^0} \quad (24)$$

n_d est le nombre de données par groupe; il varie entre 4 et 11 selon U_0 . Les valeurs de $\Delta\Phi$ et $\Delta\Phi^{\text{abs.}}$ sont portées figures 3 a et b. A titre de comparaison, nous



Figures 3 a (ci-dessus) et 3 b (ci-dessous): Ecart moyen simple (a) et absolu (b) entre les fonctions d'ionisations expérimentales (d'après [1]), et calculées à l'aide de différentes formulations empiriques ([2,3]) et semi-empiriques (équation (22)).



avons également représenté sur ces figures les résultats obtenus à partir des expressions de $\Phi(0)$ proposées dans le domaine de la micro-sonde par Reuter [2] et par Pouchou et al. [3]. Ces figures appellent les remarques suivantes:

1°) Pour $U_0 < 6$, la relation (22) donne satisfaction puisque les écarts à l'expérience ne dépassent jamais 20%. De plus, l'écart moyen simple révèle une dispersion des résultats de part et d'autre de $\Delta=0$ (voir figure 3a), ce qui indique l'absence d'erreurs systématiques. Pour $U_0 > 6$, l'écart absolu atteint près de 40%. Cela provient essentiellement du fait que (22) a été établie à partir des données expérimentales de August et al. prises dans leur ensemble, sans qu'il soit tenu compte des différences éventuelles liées au numéro atomique de l'échantillon. Cette procédure revient implicitement à faire l'approximation que la contribution de fluorescence F est indépendante de Z , ce qui est contraire aux observations faites au §IIIC22. Les erreurs induites par cette approximation seront d'autant plus marquées que l'influence de la fluorescence sera plus grande, c'est-à-dire pour les grands U_0 , d'où les grandes valeurs de Δ^{abs} enregistrées dans ce domaine. Sur la **figure 4**, nous avons porté les valeurs expérimentales de Φ_r^0 en fonction du coefficient de rétrodiffusion η_r pour les groupes de surtensions $U_{0moy}=7.05$ et $U_{0moy}=8.80$. Cette figure montre que les erreurs affectent surtout l'évaluation de Φ_r^0 pour les éléments légers, et qu'une manière simple d'améliorer la représentation consiste à prendre $F=0$ pour $\eta_r < 0.2$ ($\Rightarrow Z < 20$).

2°) La relation (22) représente mieux les résultats expérimentaux que celles de Reuter et de Pouchou et al., notamment aux basses surtensions $U_0 < 2$, où ces dernières peuvent introduire des écarts de près de 50% (cf. figure 3a). Cela s'explique par le fait que les expressions utilisées par ces auteurs ont été extraites empiriquement à partir d'expériences effectuées dans le domaine de la micro-sonde, où l'emploi de basses surtensions est rare car peu avantageux. De façon générale, l'expression de Pouchou et al. restitue mieux l'expérience que celle de Reuter. D'après la figure 3a ces deux expressions surévaluent les données pour l'ensemble des valeurs de U_0 considérées. A l'instar de l'expression (22), l'imprécision s'accroît à nouveau aux grandes surtensions ($U_0 > 6$), probablement à cause des difficultés liées à la fluorescence.

Nous pouvons donc conclure à la validité de l'expression (22) pour décrire la fonction d'ionisation en surface $\Phi(0) = 1 + \Phi_r^0$. Il devient alors possible de calculer, à partir de la relation (12), la contribution de surface des électrons rétrodiffusés. Elle s'écrit (en remplaçant $\phi_1(0)$ par sa valeur):

$$\phi_2(0, \eta_r, E_0) = n_V N_0 Q(E_0) \Phi_r^0(\eta_r, E_0) \quad (25)$$

B22. Contribution à l'émission des électrons rétrodiffusés présents à la profondeur x.

Considérons les $[N_0 \cdot g_t(E, x) \cdot dE]$ électrons transmis d'énergie $E, E+dE$, incidents sur le plan situé à la profondeur x dans l'échantillon. Pour évaluer la part $d\Phi_2$ de la fonction d'ionisation due à ces électrons, on peut faire l'analogie avec la situation en surface (plan $x=0$) et ainsi écrire:

$$d\phi_2(\rho x) = d\phi_2(x=0, \eta_r^{\theta_1}, E) \quad (26)$$

θ_1 est la déflexion moyenne du faisceau transmis, donnée par:

$$\frac{1}{\cos \theta_1} = \left\langle \frac{dy}{dx} \right\rangle_t$$

La différence entre la situation en surface et la situation à la profondeur x réside dans la dispersion angulaire des électrons, qui favorise leur rétrodiffusion ultérieure. Dans l'expression (26), l'effet de cette dispersion est pris en compte via l'utilisation du coefficient $\eta_r^{\theta_1}$.

D'après (25), la relation (26) se réécrit comme suit:

$$d\phi_2(\rho x) = n_V [N_0 g_t(E, x) dE] Q(E) \Phi_r^0(\eta_r^{\theta_1}, E)$$

d'où

$$\begin{aligned} \Phi_2(\rho x) &= \frac{1}{\phi_1(0)} \int_{E_s}^{E_0} \frac{d\phi_2(\rho x)}{dE} dE \\ &= \frac{n_V N_0}{\phi_1(0)} \int_{E_s}^{E_0} dE g_t(E_0, E, \rho x) Q(E) \Phi_r^0(\eta_r^{\theta_1}, E) \end{aligned} \quad (27)$$

Cette approche permet de tenir compte, en première approximation, de la fluorescence due au continuum à la profondeur x , par l'intermédiaire du facteur F inclus dans (22).

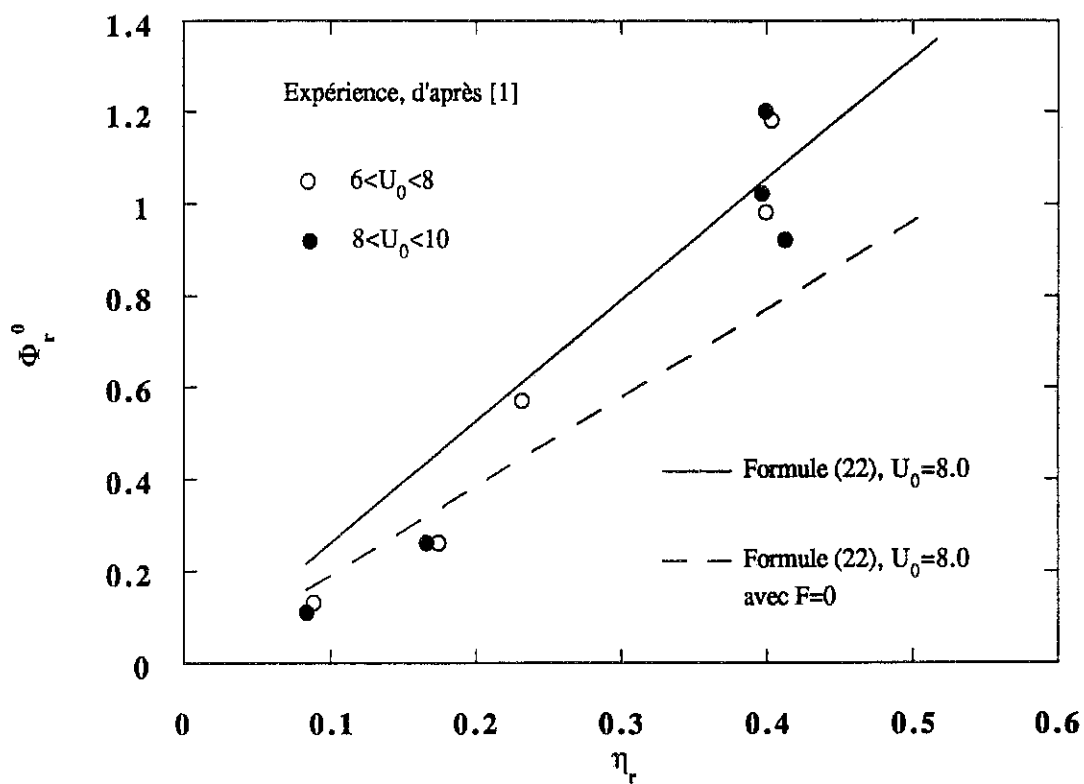


Figure 4: Prise en compte de la fluorescence pour le calcul de la fonction d'ionisation en surface, selon le coefficient de rétrodiffusion.

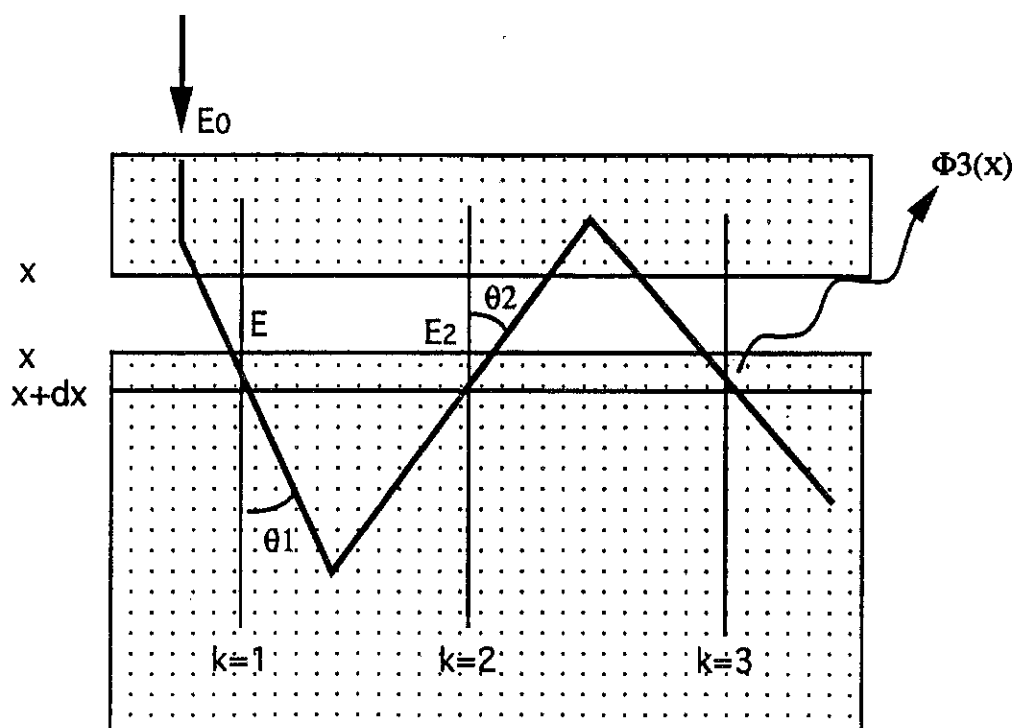


Figure 5: Schématisation de la contribution à l'émission des électrons d'ordre 3.

B3. Contribution à l'émission des électrons d'ordre $k=3$.

La situation que nous avons à décrire est illustrée **figure 5**. On considère des électrons transmis à la profondeur x avec une énergie E sous une incidence θ_1 . Certains d'entre eux sont rétrodiffusés à travers la tranche $x, x+dx$ avec l'énergie E_2 sous une incidence θ_2 , puis peuvent une nouvelle fois être réfléchis dans l'épaisseur $0-x$ et franchir la tranche $x, x+dx$ une troisième fois. Ils y produisent alors l'intensité $\Phi_3(\rho x) d\rho x$. Par analogie avec (27), ceci peut alors s'écrire:

$$\Phi_3(\rho x) = \frac{n_V N_0}{\Phi_1(0)} \int_{E_s}^{E_0} dE g_t(E_0, E, \rho x) \int_{E_s}^E dE_2 g_r^{\theta_1}(E, E_2, 0) Q(E_2) \Phi_r^0(\eta_{r3}, U_2) \quad (28)$$

avec

$$\eta_{r3} \approx \eta_r^{\theta_2}(\rho x / \cos \theta_2) \quad (29)$$

$$U_2 = E_2 / E_s$$

Le coefficient de rétrodiffusion η_{r3} ainsi défini caractérise le film d'épaisseur massique $\rho x / \cos \theta_2$ vu par les électrons d'ordre 2 à leur arrivée en x . Il peut être obtenu à l'aide de la relation (II.30).

L'équation (28) peut aussi s'écrire de la manière suivante:

$$\Phi_3(\rho x) = \frac{n_V N_0}{\Phi_1(0)} \int_{E_s}^{E_0} dE g_t(E_0, E, \rho x) \Phi_r^{0 \text{ eff}} \int_{E_s}^E dE_2 g_r^{\theta_1}(E, E_2, 0) Q(E_2) \quad (30)$$

avec

$$\Phi_r^{0 \text{ eff}} = \frac{\int_{E_s}^E dE_2 g_r^{\theta_1} Q \Phi_r^0}{\int_{E_s}^E dE_2 g_r^{\theta_1} Q} \quad (31)$$

Le calcul permettant de mettre la quantité $\Phi_r^{0 \text{ eff}}$ sous une forme analytique simple, ainsi que les approximations que nous utilisons pour mettre en œuvre ce calcul, sont reportés dans l'annexe 1 de ce chapitre.

Utilisant (16), l'expression (30) peut encore s'exprimer comme suit:

$$\Phi_3(\rho x) = \frac{n_V N_0}{\Phi_1(0)} \int_{E_s}^{E_0} dE g_t(E_0, E, \rho x) \Phi_r^{0 \text{ eff}} Q(E) P(\eta_r^{\theta_1}, U) \quad (32)$$

P peut être obtenue à partir de Φ_r^0 en utilisant la relation (14), d'où l'expression finale suivante pour $\Phi_3(\rho x)$:

$$\Phi_3(\rho x) = \frac{n_V N_0}{\Phi_1(0)} \int_{E_s}^{E_0} dE g_t(E_0, E, \rho x) Q(E) \frac{\Phi_r^0(\eta_r^{\theta_1}, U) \Phi_r^{0 \text{ eff}}}{\left[\frac{dy}{dx}(U) \right]_2^{\text{eff}}} \quad (33)$$

C. FORMULATION ANALYTIQUE GÉNÉRALE DE LA FONCTION D'IONISATION. INTENSITÉ ÉMERGENTE.

Nous avons obtenu dans les paragraphes précédents trois expressions, (6), (27), et (33), qui décrivent respectivement les contributions des électrons d'ordres 1, 2, et 3 à l'ionisation dans la tranche de matériau $x, x+dx$. En considérant que les ordres supérieurs peuvent être négligés, la fonction d'ionisation totale pour le matériau (Z, ρ) s'écrit alors (6)+(27)+(33):

$$\Phi(\rho x) = \sum_{k=1}^3 \Phi_k(\rho x)$$

$$= \frac{1}{n_V N_0 Q(U_0)} \int_{E_s}^{E_0} dE \frac{\partial \phi_1(E_0, E, \rho x)}{\partial E} \left\{ 1 + \frac{\Phi_r^0(\eta_r^{\theta_1}, U)}{\left\langle \frac{dy}{dx} \right\rangle_1} \left[1 + \frac{\Phi_r^{0 \text{ eff}}}{\left[\frac{dy}{dx}(U) \right]_2^{\text{eff}}} \right] \right\} \quad (34)$$

$$\text{avec} \quad \frac{\partial \phi_1}{\partial E} = n_V N_0 \left\langle \frac{dy}{dx}(\rho x) \right\rangle_1 g_t(E_0, E, \rho x) Q(U) \quad (35)$$

Nous sommes parvenu à une description simple où chaque contribution élémentaire $d\phi_k$ est proportionnelle à $d\phi_{k-1}$, de sorte que leur résultante $d\phi$ est proportionnelle au taux d'ionisation des électrons transmis $d\phi_1$, défini en (35). L'expression (34) ne dépend que de grandeurs pouvant être déduites directement à partir des paramètres de base que sont le coefficient de rétrodiffusion η_r , l'énergie incidente E_0 , le seuil d'ionisation E_s et l'épaisseur massique ρx .

L'intensité détectée dans la direction ψ et dans l'angle solide $\Delta\Omega$ sera donc:

$$I(E_0, \rho x_{\text{max}}, \psi) = \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \frac{c}{A} N_0 Q(E_0) \int_0^{\rho x_{\text{max}}} \Phi(\rho x) e^{-\mu_T \rho x / \sin \psi} d\rho x \quad (36)$$

x_{\max} est l'épaisseur totale du matériau émissif. Outre le cas simple de l'échantillon massif pour lequel $x_{\max} = \infty$, la description proposée ici permet d'étudier d'autres configurations, pour lesquelles nous avons $x_{\max} < R_p$ (voir figure 6):

1°) Cas d'un film mince non supporté (figure 6b). La fonction d'ionisation est calculée en utilisant dans l'expression (34) le coefficient de rétrodiffusion obtenu au §IIC213 dans le cas de films minces (formule II.50):

$$\eta_r^{\theta_1} = \eta_r^{\theta_1}(\rho x_{\max} - \rho x) \quad (37)$$

2°) Cas d'un film mince émissif déposé sur un substrat (figure 6c). La prise en compte du substrat se fera par l'intermédiaire du coefficient de rétrodiffusion, en introduisant cette fois la relation (II.20) pour le calculer:

$$\eta_r^{\theta_1} = \eta_{r\text{ F/S}}^{\theta_1}(\rho x_{\max} - \rho x) \quad (38)$$

3°) Cas d'un matériau émissif enfoui sous un film mince non émissif d'un matériau (Z' , ρ')(figure 6d et e). Soit x' l'épaisseur du film superficiel. Si E' désigne l'énergie d'un électron à l'interface entre les deux matériaux, et θ'_p son angle de diffusion le plus probable, nous pouvons alors estimer la contribution élémentaire des électrons transmis à la profondeur x sous l'interface par analogie avec (35), comme suit:

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial E} = n_v N_0 \int_{E_s}^{E_0} dE' \left\langle \frac{dy}{dx}(\rho x + \rho x_{eq}) \right\rangle g'_t(E_0, E', \rho' x') g_t(E', E, \rho x / \cos \theta') Q(U) \quad (39)$$

g'_t désigne la distribution en énergie des électrons transmis à l'interface à travers le matériau superficiel. x_{eq} est l'épaisseur du matériau émissif qui conduirait à un état de diffusion angulaire équivalent à celui issu de la traversée de l'épaisseur x' du matériau superficiel. L'état de diffusion à l'interface est tel que:

$$\theta_p(\rho x_{eq}) = \theta_p(\rho' x') = \theta'_p \quad (40)$$

Les valeurs de $\theta_p(\rho x)$ peuvent être calculées à partir des résultats du §IIC13. La correction en $1/\cos \theta'$ est introduite dans l'équation (39) pour tenir compte des effets de la

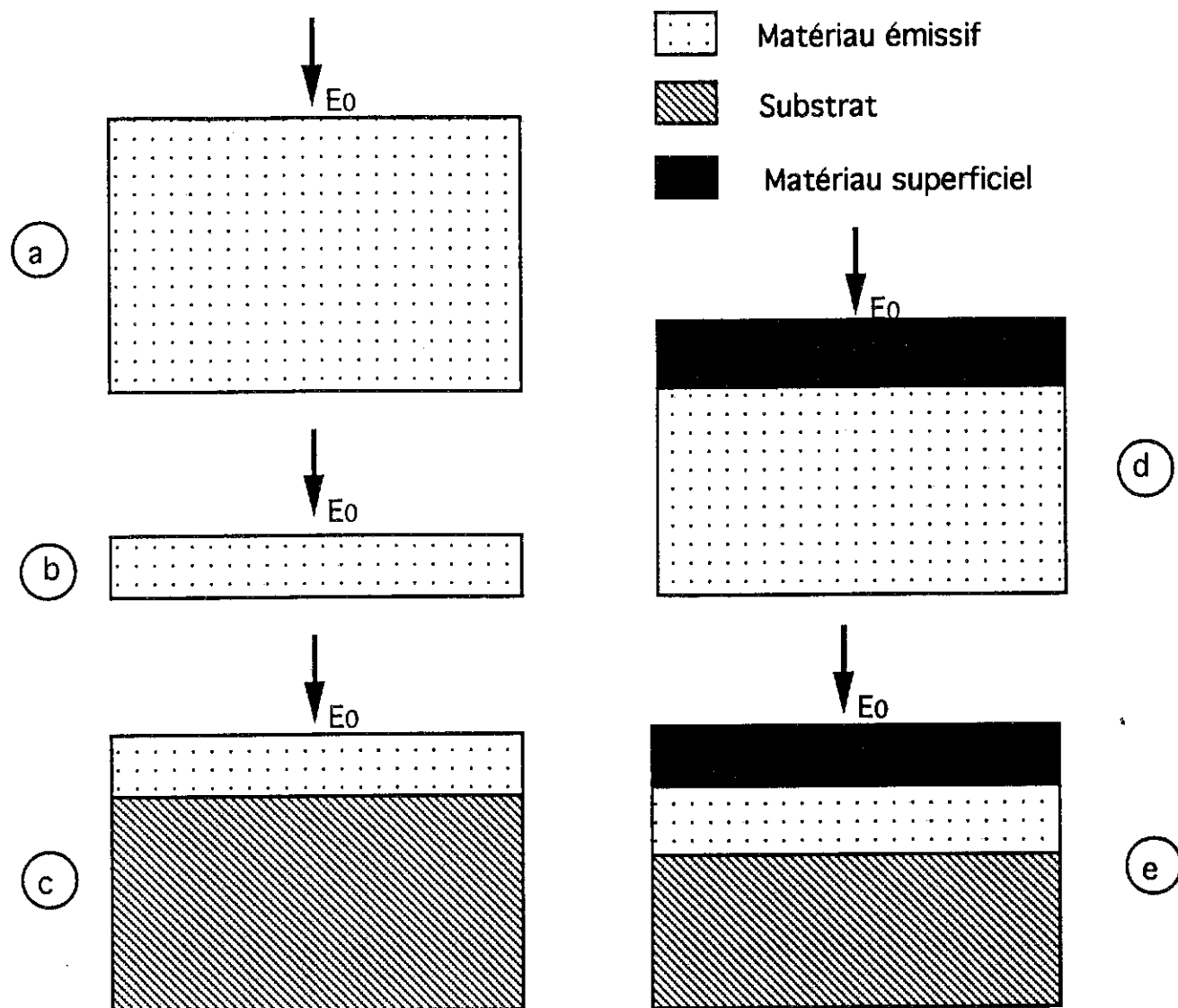


Figure 6: Différentes configurations d'échantillons pouvant être étudiées avec le programme IntrIX.

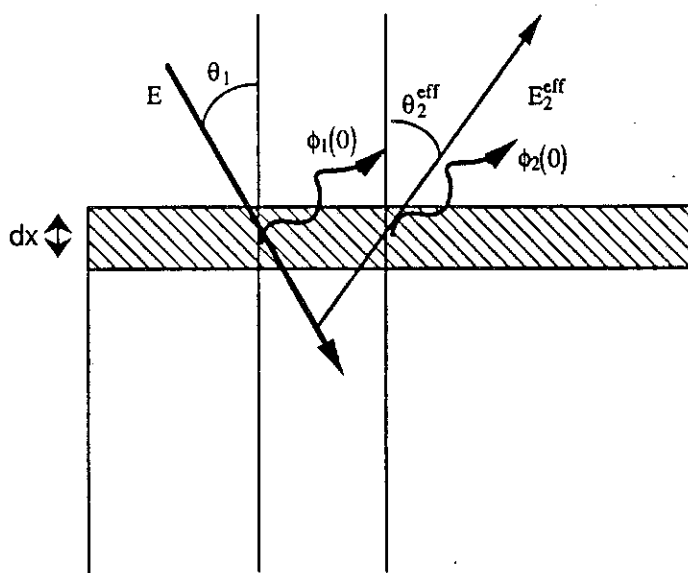


Figure 7: Approximation monocinétique pour le faisceau d'ordre 2.

diffusion dans le matériau superficiel sur le parcours projeté des électrons dans le matériau enfoui. Elle est définie de la manière suivante:

$$\frac{1}{\cos\theta'} = \left\langle \frac{dy}{dx}(\rho x_{eq.}) \right\rangle \quad (41)$$

A la profondeur x sous l'interface, la diffusion angulaire sera alors estimée à l'aide de la relation suivante:

$$\frac{1}{\cos\theta_1} = \left\langle \frac{dy}{dx}(\rho x + \rho x_{eq.}) \right\rangle \quad (42)$$

L'introduction de (39) dans (34) permet de décrire la fonction d'ionisation totale dans le cas des matériaux émissifs enfouis. De plus, selon que le matériau émissif est, ou n'est pas déposé sur un substrat, il faut recourir à l'utilisation des coefficients de rétrodiffusion définis pour les cas 2°) ou 1°).

D. OBTENTION D'INFORMATIONS QUANTITATIVES SUR LES ÉCHANTILLONS À PARTIR DE MESURES D'INTENSITÉ X CARACTÉRISTIQUE.

D1. Echantillon homogène d'épaisseur inconnue. Courbes d'excitation.

D'après ce qui a été vu au §IIIB21, la profondeur massique d'analyse $\rho x_{99\%}$ est fonction de l'énergie initiale E_0 des électrons et de l'énergie seuil E_s . Si l'épaisseur massique ρx_{\max} du matériau émissif irradié est inférieure à $\rho x_{99\%}$ (cas des échantillons non massifs), l'intensité détectée dépend de ρx_{\max} . D'un point de vue expérimental, on appelle "courbe d'excitation" la variation de I avec E_0 pour une transition caractéristique donnée:

$$I = f(E_0, E_s, \rho x_{\max}) \quad (43)$$

L'épaisseur massique ρx_{\max} du matériau émissif peut être déterminée à l'aide de l'équation (43), en recherchant la valeur de ρx_{\max} qui reproduit le mieux la courbe d'excitation expérimentale. Cette méthode a l'avantage de ne pas nécessiter l'utilisation d'un échantillon standard de référence.

D2. Echantillon homogène de composition et/ou d'épaisseur inconnues. Intensité rapportée à un standard.

Soit un échantillon e d'épaisseur massique $\rho_e x_{\max}$, constitué d'un nombre J d'éléments j , de numéros atomiques Z_j et de concentrations massiques c_{je} inconnues. Soit I_{je} l'intensité mesurée d'une raie caractéristique de j . Soit I_{js} l'intensité mesurée dans des conditions identiques pour un échantillon standard s , de concentration c_{js} et d'épaisseur $\rho_s x_s$ connues. Compte tenu du fait que $c_j = n_{vj} A_j / \rho$, la relation (36) permet d'écrire le rapport K_j des intensités émises dans e et s par un élément donné $j=i$ de la manière suivante:

$$K_i = \frac{I_e^i}{I_s^i} = \frac{c_{ie}}{c_{is}} \frac{\int_0^{\rho_e x_{\max}} \Phi_{ie}(\eta_{re}, \rho_e x) e^{-\mu_T^i \rho_e x / \sin \psi} d\rho_e x}{\int_0^{\rho_s x_s} \Phi_{is}(\eta_{rs}, \rho_s x) e^{-\mu_T^i \rho_s x / \sin \psi} d\rho_s x} \quad (44)$$

avec, pour chaque échantillon, les relations:

$$\sum_{j=1}^J c_j = 1 \quad (45)$$

$$\mu_T^i = \sum_{j=1}^J c_j \mu_j^i \quad (46)$$

μ_T^i est le coefficient d'absorption massique moyen pour la raie émise par i. Le coefficient de rétrodiffusion η_r diffère selon la composition des échantillons. Deux cas distincts peuvent être considérés en vue de sa détermination:

1°) Cas d'un alliage métallique.

Dans ce cas la densité ρ de l'échantillon peut, en bonne approximation, être reliée à celles de ses constituants par la relation:

$$\frac{1}{\rho} = \sum_{j=1}^J \frac{c_j}{\rho_j} \quad (47)$$

Le numéro atomique moyen de l'échantillon peut s'en déduire par la relation:

$$Z_T = \frac{\sum_{j=1}^J n_{Vj} Z_j}{\sum_{j=1}^J n_{Vj}} \quad (48)$$

avec $n_{Vj} = c_j \rho / A_j$.

Le coefficient de rétrodiffusion moyen $\eta_r(Z_T)$ est alors calculé par application de la relation (II.45) ou (II.46), selon l'énergie incidente E_0 .

2°) Cas d'un composé chimique quelconque.

Dans ce cas, la densité, et donc le numéro atomique moyen, ne peuvent pas être prédits à partir de la simple donnée des concentrations c_j . Le coefficient de rétrodiffusion peut néanmoins être estimé à partir de la relation suivante, déjà proposée par Heinrich [4]:

$$\eta_r = \sum_{j=1}^J \eta_r(Z_j) c_j \quad (49)$$

On voit que si des mesures de K_j sont effectuées pour chacune des J espèces présentes dans e , alors les $J-1$ concentrations inconnues c_{je} , ainsi que l'épaisseur massique $\rho_e x_{\max}$ peuvent en principe être déterminées en résolvant le système constitué des J équations (44). Dans la pratique, cela suppose d'inclure (44) au sein d'une procédure itérative afin de trouver des solutions convergentes, comme cela est pratiqué en micro-sonde dans le cadre de la méthode ZAF décrite précédemment (§III C31).

D3. Echantillons hétérogènes.

On considère un échantillon e constitué de plusieurs composés $j=\{1, J\}$, de numéros atomiques moyens Z_j et de densités ρ_j connus (par exemple: $J=2$, un métal et son oxyde, ou deux métaux, etc...). Soit à déterminer $c_j(x)$, la concentration massique de j à la profondeur x . On suppose que la densité $\rho(x)$ et le numéro atomique $Z_T(x)$ de l'échantillon à cette profondeur sont reliés à $c_j(x)$ par (47) et (48); cela revient donc à considérer l'échantillon comme un "alliage de composés".

Soit i l'élément émissif étudié. c_{ij} désigne la concentration massique de i au sein du composé j . Le nombre de moles de i dans l'état chimique j , à la profondeur x , par unité de volume de e , est alors:

$$n_{ij}(x) = c_j(x) c_{ij} \frac{\rho(x)}{A_i} \quad (50)$$

1°) Contribution à l'émission des électrons d'ordre $k=1$.

Nous nous proposons ici d'évaluer la contribution $\phi_1(x)$ à une émission de i en caractérisant le matériau traversé par ces électrons par les grandeurs moyennes suivantes:

$$\bar{\rho} = \frac{1}{x} \int_0^x dx_1 \rho(x_1) x_1 \quad \text{et} \quad \bar{Z}_T = \frac{1}{x} \int_0^x dx_1 Z_T(x_1) x_1 \quad (51)$$

De telles approximations ne sont valables que si Z_T et ρ ne varient pas trop abruptement. Cela implique que les différents Z_j et ρ_j mis en jeu ne soient eux-mêmes pas trop distincts les uns des autres.

Dans ces conditions, l'équation (35) se réécrit comme suit:

$$\frac{\partial \phi_1^i(x)}{\partial E} = \sum_{j=1}^{j_{\max}} n_{ij}(x) N_0 \iota_{ij} \left\langle \frac{dy(\rho x)}{dx} \right\rangle_1^{\bar{Z}_T} \bar{g}_i(\bar{Z}_T(E_0, E, \bar{\rho} x)) Q(U) \quad (52)$$

ι_{ij} est l'intensité pour la transition de i considérée (cf. §IIIA32), lorsque i est se trouve dans l'état chimique j . Jusqu'à présent nous avons pris $\iota = \text{cste} = 1$ pour le calcul des intensités relatives car l'état chimique de l'élément émetteur ne changeait pas. Cette fois, puisque i peut se trouver dans plusieurs états chimiques différents, le calcul de l'intensité doit inclure explicitement ι .

La fonction d'ionisation totale $\Phi(x)$ peut alors se déduire de la contribution d'ordre 1 de la même manière que pour les échantillons homogènes (voir formule 34), à la condition toutefois que l'on puisse définir les grandeurs à partir desquelles se déterminent les fonctions réponses Φ_r^0 ($k=2$) et $\Phi_r^{0\text{eff}}$ ($k=3$).

2°) $k=2$:

La fonction réponse correspondante est $\Phi_r^0(\eta_r^{\theta_1}, U)$.

Le coefficient $\eta_r^{\theta_1}$ dépend du numéro atomique effectivement vu par les électrons d'ordre 1 au-delà de la profondeur x . Une manière d'approcher ce numéro atomique effectif, que nous noterons $\bar{Z}_T(x_1 > x)$, est de lui attribuer la valeur de $Z_T(x)$ moyennée sur les profondeurs $x_1 > x$ dont proviennent les électrons rétrodiffusés. D'après le §IIC213, cette épaisseur vaut à peu près $2x_{1/2}$. Nous aurons donc:

$$\eta_r^{\theta_1} = \eta_r^{\theta_1} \left[\bar{Z}_T(x_1 > x) \right] \quad (53)$$

avec

$$\bar{Z}_T(x_1 > x) = \frac{1}{2x_{1/2}} \int_x^{x+2x_{1/2}} dx_1 Z_T(x_1) x_1 \quad (54)$$

et, d'après (II.55):

$$x_{1/2} = (0.8)^{1/p\delta^{eff}} \frac{0.36 B}{n \rho^{eff}} E_0^n \quad (55)$$

Dans la mesure où Z_T et ρ ne varient pas trop, il est raisonnable de prendre simplement:

$$\begin{aligned} p_0^{eff} &= p_0[Z_T(x)] \\ \rho^{eff} &= \rho(x) \end{aligned} \quad (56)$$

3°) k=3:

La fonction réponse est cette fois $\Phi_r^{0eff} = \Phi_r[\eta_r^{\theta_2^{eff}}(\rho x / \cos \theta_2^{eff}), U_2^{eff}]$. Sa détermination s'effectue de manière tout à fait analogue au cas d'un échantillon homogène, en substituant toutefois $\overline{Z_T}$ à Z et $\overline{\rho}$ à ρ dans le calcul de $\eta_r^{\theta_2^{eff}}$.

La fonction d'ionisation totale calculée en utilisant (34) est ensuite incorporée dans (36) pour prédire l'intensité détectée. Les profils de concentration en profondeur des différentes espèces pourront alors être déterminés en recherchant les fonctions $c_j(x)$ qui reproduisent au mieux les données expérimentales. Ces données peuvent être soit des courbes d'excitation simples, soit des intensités mesurées de préférence à plusieurs énergies initiales E_0 , puis rapportées à celles d'un échantillon standard.

Cette méthode d'étude des échantillons hétérogènes repose sur un certain nombre d'hypothèses:

- L'échantillon doit pouvoir être décrit à l'aide d'un nombre fixe et restreint de composés connus, et ce à chaque profondeur.

- Les variations de concentration des différents composés ne doivent pas introduire d'inhomogénéités trop brutales au niveau de la densité et du numéro atomique dans l'échantillon.

- Ces variations de concentration doivent en outre pouvoir être représentées par des fonctions $c_j(x)$ simples, c'est à dire caractérisables par un petit nombre de paramètres.

Annexe 1.

La valeur exacte de $\Phi_r^{0\text{ eff}}$ pourrait être obtenue directement à partir de sa définition en calculant, pour chaque énergie E du spectre des électrons transmis, les intégrales de la relation (32). Cette procédure présente néanmoins l'inconvénient d'accroître notablement le temps de calcul.

La contribution d'ordre 3 ne concerne que la partie relativement restreinte des électrons initiaux qui ont accompli deux aller-retours à travers le plan x ; ce faisant, ils ont par surcroît perdu beaucoup de leur énergie initiale. Ceci explique les résultats de calculs préliminaires que nous avons effectués, où il apparaît que la contribution d'ordre 3 ne dépasse pas 15% de l'émission totale, exceptions faites des cas les plus défavorables couplant de fortes surtensions initiales U_0 avec des échantillons lourds (aux grands coefficients de rétrodiffusion). Cela autorise donc à effectuer des hypothèses simplificatrices pour le calcul de $\Phi_3(\rho x)$ sans que le résultat total $\Phi(\rho x)$ en soit trop affecté.

L'approximation que nous utilisons pour évaluer $\Phi_r^{0\text{ eff}}$ consiste à supposer que la contribution d'ordre 3 est induite par un faisceau d'ordre 2 qui serait à la fois monocinétique, d'énergie effective E_2^{eff} , et unidirectionnel, de direction effective θ_2^{eff} . Dans cette approximation, le calcul de la contribution $d\Phi_3/dE$ dans (33) se fait alors simplement en prenant:

$$\Phi_r^{0\text{ eff}} = \Phi_r^0(\eta_{r3}^{\text{eff}}, U_2^{\text{eff}}) \quad (\text{A1})$$

η_{r3}^{eff} et U_2^{eff} se définissent de manière analogue à (29), à savoir:

$$\begin{aligned} \eta_{r3}^{\text{eff}} &= \eta_r^{\theta_2^{\text{eff}}}(\rho x / \cos \theta_2^{\text{eff}}) \\ U_2^{\text{eff}} &= E_2^{\text{eff}} / E_s \end{aligned} \quad (\text{A2})$$

Cette situation est schématisée **figure 7**. On peut assimiler le plan x à une surface où les faisceaux d'ordre 1 et 2 induisent respectivement les intensités $\phi_1(0)d\rho x$ et $\phi_2(0)d\rho x$. La contribution du faisceau d'ordre 2 dans la tranche $d\rho x$ s'écrit:

$$\phi_2(0) = \frac{1}{\cos \theta_2^{\text{eff}}} n_V N \eta_r(E_2 \geq E_s) Q(U_2^{\text{eff}}) \quad (\text{A3})$$

$\eta_r(E_2 \geq E_s)$ est la fraction des électrons d'ordre 2 contribuant à l'émission. Elle a déjà été calculée au §II C22.

Afin de représenter le faisceau d'ordre 2 de manière réaliste, il nous faut déterminer ses caractéristiques $(E_2^{\text{eff}}, \theta_2^{\text{eff}})$ telles que sa contribution à l'intensité $\phi_2(0)$ soit la plus proche possible de celle qui serait obtenue sans faire l'approximation monocinétique. Or cette dernière s'obtient, d'après (14), comme suit:

$$\phi_2(0) = \phi_1(0) \Phi_r^0 = \phi_1(0) P(\eta_r, U) \left[\frac{dy}{dx}(U) \right]_2^{\text{eff}} \quad (\text{A4})$$

avec, par définition: $\phi_1(0) = n_V N Q(U)$.

En faisant le choix (raisonnable) de prendre l'angle θ_2^{eff} tel que:

$$\frac{1}{\cos \theta_2^{\text{eff}}} = \left[\frac{dy}{dx}(U) \right]_2^{\text{eff}} \quad (\text{A5})$$

et en égalant les contributions (A3) et (A4), on obtient finalement l'équation:

$$Q(U_2^{\text{eff}}) = \frac{P(\eta_r, U)}{\eta_r(E_2 \geq E_s)} Q(U) \quad (\text{A6})$$

P peut être obtenu par l'expression (17).

Les valeurs de E_2^{eff} cherchées sont celles qui vérifient (A6) pour chaque valeur de U. On peut d'ores et déjà émettre les remarques suivantes sur le comportement attendu pour U_2^{eff} :

1°) Les électrons rétrodiffusés considérés ici ont des énergies E_2 telles que $E_s \leq E_2 \leq E$. De ce fait, si l'énergie E des électrons incidents est très proche du seuil E_s , E_2^{eff} le sera également. Ceci s'écrit donc:

$$U \approx 1 \Rightarrow U_2^{\text{eff}} \approx U \quad (\text{A7})$$

2°) Pour des surtensions U très grandes, pratiquement tous les électrons rétrodiffusés contribuent à l'ionisation. De plus leurs taux d'excitation $U_2 = E_2/E_s$ est grand, de sorte que $Q(U_2)$ peut être considéré comme constant sur l'ensemble de la distribution. Dans ces conditions l'énergie effective E_2^{eff} du faisceau rétrodiffusé peut être assimilée à son énergie moyenne E_{mr} , dont nous avons déjà vu au §IIB22 qu'elle vaut:

$$E_{\text{mr}} \approx (1 + \eta_r) E/2 \quad (\text{A8})$$

$$\text{D'où:} \quad 1/U \approx 0 \Rightarrow U_2^{\text{eff}} \approx (1 + \eta_r) U/2 \quad (\text{A9})$$

Compte tenu de ces observations, nous cherché à résoudre (A6) à l'aide de fonctions du type:

$$U_2^{\text{eff}} = \frac{E_2^{\text{eff}}}{E_s} = U \left\{ a + (1 - a) \exp \left[-k_1 (U - 1)^{k_2} \right] \right\} \quad (\text{A10})$$

avec $a = \frac{1 + \eta_r}{2}$

En prenant pour Q la représentation proposée par Hutchin (formule III.4, $m=0.8$), nous avons constaté que des solutions satisfaisantes pouvaient être trouvées avec:

$$\begin{aligned} k_1 &= 1.65 + 15.2 \eta_r^4 \\ k_2 &= 1.20 \end{aligned} \quad (\text{A11})$$

La **figure 8** permet d'apprécier l'adéquation entre les deux membres de l'équation (A6), obtenue en utilisant ces dernières solutions. On voit que l'expression (A10) que nous avons retenue pour décrire les électrons d'ordre 2 sous la forme d'un faisceau monocinétique permet d'approcher à 10% près l'efficacité réelle de ce faisceau vis-à-vis de l'émission X. Nous considérerons que cette précision est suffisante en vue de traiter le cas de la contribution d'ordre 3.

La surtension effective du faisceau rétrodiffusé est représentée **figure 9** pour diverses surtensions incidentes et divers matériaux. Plus le coefficient de rétrodiffusion est élevé, plus U_2^{eff} rejoint vite la valeur limite $U_2^{\text{eff}} = a$ correspondant à l'énergie moyenne des électrons rétrodiffusés. Cela traduit le fait que les distributions $g_r(\epsilon)$ sont davantage piquées pour les éléments lourds que pour les éléments légers (cf. figures II.51).

Références IV.

- [1]. H.J. August, J. Wernisch. (1990). *Scanning*. **12**. 14.
- [2]: W. Reuter, J.D. Kuptsis, A. Lurio, D.F. Kyser. (1978). *J. Phys. D: Appl. Phys.* **11**. 2633.
- [3]: J.L. Pouchou, F. Pichoir. (1986). *11^o ICXOM*. Ed. J.D. Brown, R.H. Packwood. London/Ontario. 249.
- [4]: K.F.J. Heinrich. (1966). *X-Ray Optics and Microanalysis, 4th ICXOM*. Ed. R. Castaing, P. Descamps, J. Philibert. Hermann, Paris. 1509.

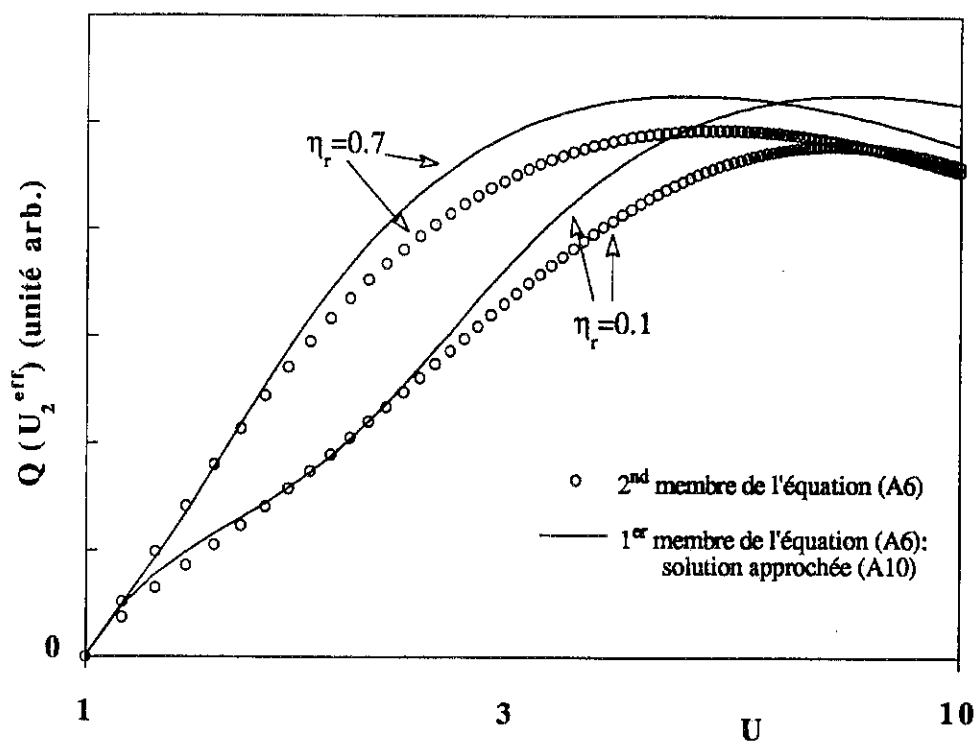


Figure 8: Performance de la représentation des électrons d'ordre 2 dans le cadre de l'approximation monocinétique.

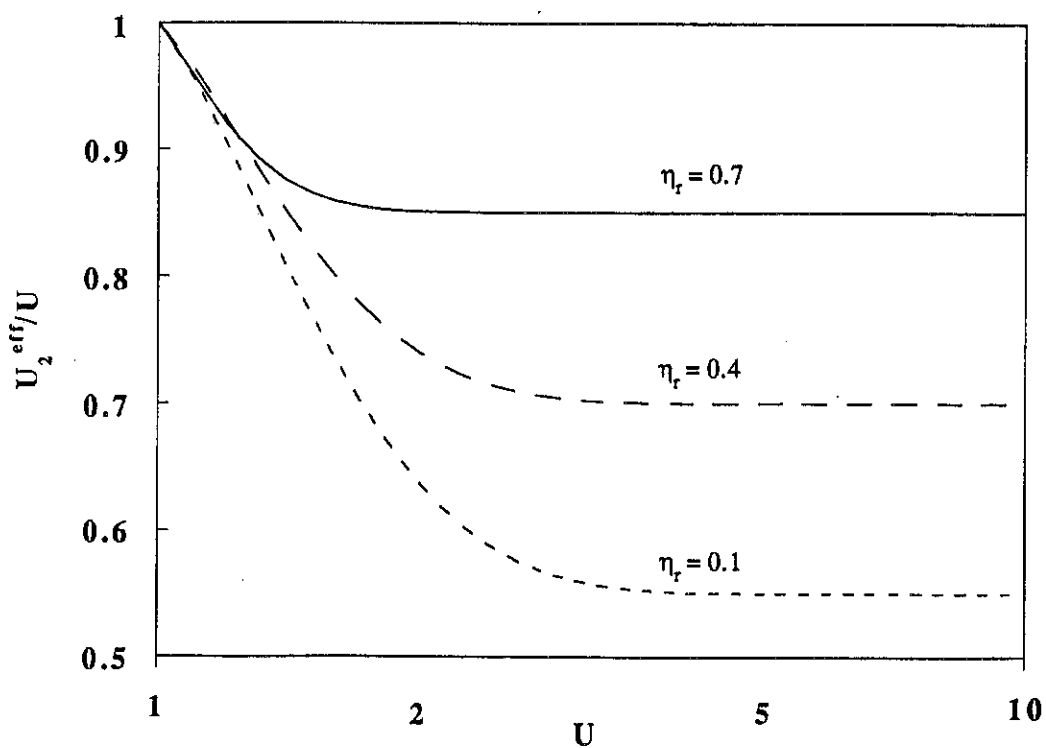
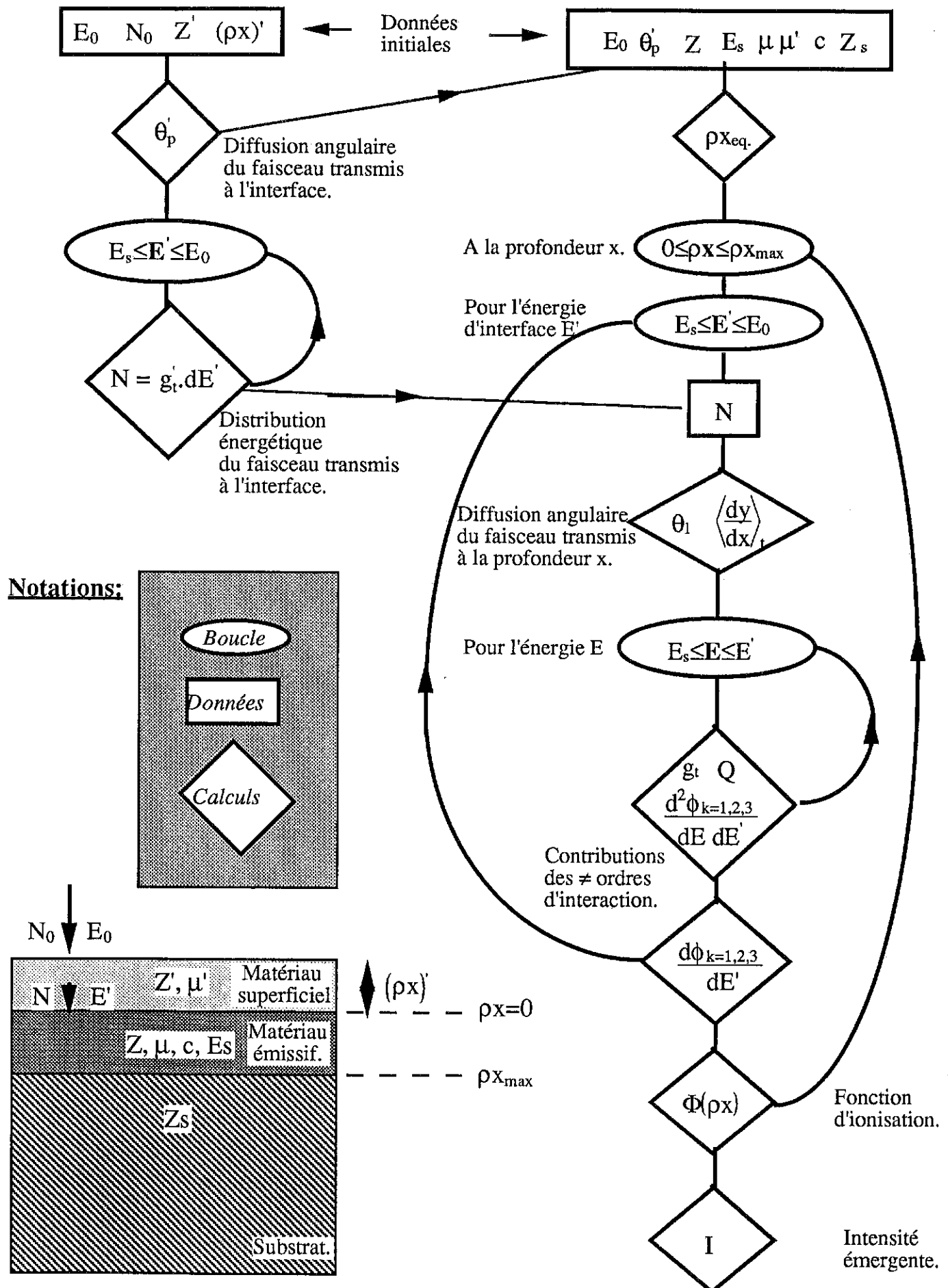


Figure 9: Surtension effective du faisceau d'ordre 2.

Organigramme simplifié d'IntriX

1°) Caractéristiques du faisceau transmis à la première interface.

2°) Calcul de l'intensité émergente.



CHAPITRE V.

**PROGRAMME DE SIMULATION INTRIX. CONFRONTATION
AVEC LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DANS LE DOMAINE
DE LA MICRO-SONDE.**

V. PROGRAMME DE SIMULATION INTRIX. CONFRONTATION AVEC LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DANS LE DOMAINE DE LA MICRO- SONDE.

Le programme de modélisation de l'émission X caractéristique produite par impact électronique que nous avons établi à partir de nos calculs de la fonction d'ionisation Φ (formule IV.34) et de l'intensité émergente I (formule IV.36) est baptisé "IntriX". Afin d'apprécier ses performances, il convient de comparer ses prédictions quant aux grandeurs $\Phi(\rho x)$ et $I(E_0, \rho x)$ avec les données expérimentales existantes pour une gamme de conditions la plus large possible (énergie incidente des électrons, surtension initiale, nature des échantillons, rayonnement détecté ...).

Pour des raisons techniques, les déterminations expérimentales de fonctions d'ionisation effectuées jusqu'à présent concernent quasi-exclusivement des échantillons homogènes semi-infinis, pour $E_0 > 5$ keV, c'est-à-dire le domaine classique de la micro-sonde électronique. Les mesures existantes de l'intensité I se rapportent aussi en majorité au domaine des hautes énergies ($E_0 > 5$ keV), mais elles incluent cette fois des résultats concernant des échantillons stratifiés. Nous nous limitons dans ce chapitre à l'étude des possibilités offertes par IntriX dans le domaine de la micro-sonde. L'extension de son champ d'application à des énergies inférieures sera discutée dans le chapitre VI.

Notre objectif dans ce chapitre est de vérifier si IntriX, utilisé tel quel, c'est-à-dire sans modification particulière liée au cas étudié, permet de rendre compte de manière satisfaisante des mesures effectuées dans le domaine de la micro-sonde, tout en cherchant à identifier ses éventuelles lacunes et limites. Ce n'est que lorsque ce premier travail d'ordre général sera accompli qu'il sera possible de chercher à calibrer le modèle en tentant d'approcher au mieux les données expérimentales via certains affinements dans la détermination des paramètres qui le constituent.

A. FONCTIONS D'IONISATION.

A1. Echantillons homogènes semi-infinis.

Une étude expérimentale approfondie a été menée par Brown et Parobeck [1] en vue de déterminer la fonction d'ionisation par la méthode des traceurs dans divers matériaux (Al, Ni, Ag et Au), pour des énergies moyennement élevées ($6 \leq E_0 \leq 15$ keV). Les résultats à $E_0 = 6, 8$ et 10 keV qu'ils ont recueillis en mesurant l'émission $K\alpha$ d'un traceur de silicium ($E_s = 1.84$ keV, d'où respectivement $U_0 = 3.26, 4.35$ et 5.43) sont reportés sur les figures 1, 2a, 3a et 4a (points géométriques sur le dessin). On y retrouve les caractéristiques habituelles de $\Phi(\rho x)$ déjà explicitées au §IIIB1, à savoir une montée initiale due principalement à l'augmentation du trajet moyen des électrons, un sommet d'autant plus élevé que Z est grand, puis une décroissance due à la perte en nombre et en énergie des électrons.

Nous avons également reporté sur ces figures les fonctions d'ionisations prédites par IntriX pour chacun des cas étudiés. Les commentaires suivants peuvent être faits:

1°) L'aspect général des courbes calculées est conforme aux résultats expérimentaux et reproduit bien les diverses tendances associées aux variations de Z et de E_0 . Notamment, le maximum Φ_{\max} de la fonction d'ionisation augmente avec Z , tout en se rapprochant de la surface. L'épaisseur massique émissive totale, correspondant à l'annulation de Φ , est convenablement restituée; celle-ci augmente de manière significative avec Z .

2°) Du point de vue quantitatif, l'accord est très bon, excepté aux petites épaisseurs lorsque l'énergie et Z augmentent (Ag et Au). Cela peut s'expliquer par une sous-évaluation de la contribution des électrons rétrodiffusés, d'autant plus marquée que Z et U_0 sont élevés. De plus, IntriX ne prend pas en compte les contributions d'ordres supérieures à $k=3$. Lorsque U_0 devient suffisamment grand, cette approximation peut devenir caduque près de la surface, surtout dans le cas des éléments lourds car la diffusion angulaire y est importante. La figure 5 montre le détail des contributions des différents ordres dans le cas de l'argent à 10 keV. Comme on peut le voir, l'ordre 3 est loin d'être négligeable, ce qui laisse augurer que les ordres supérieurs peuvent contribuer significativement.

Figure 1: Fonctions d'ionisation dans Al; raie SiK α

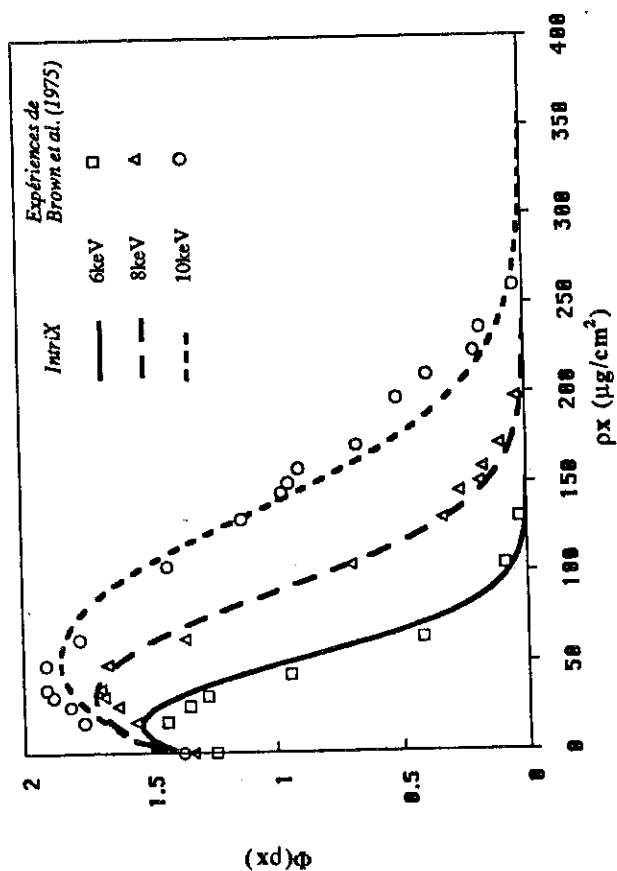


Figure 2 a: Fonction d'ionisation dans Ni; raie SiK α

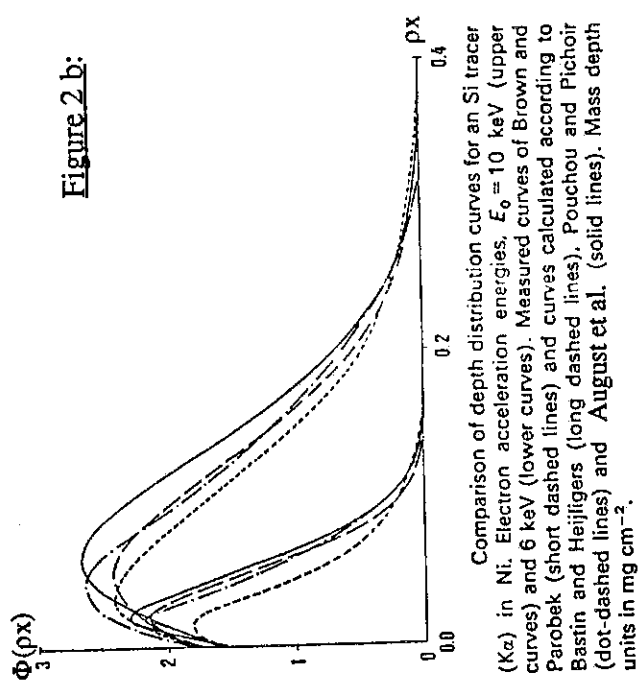
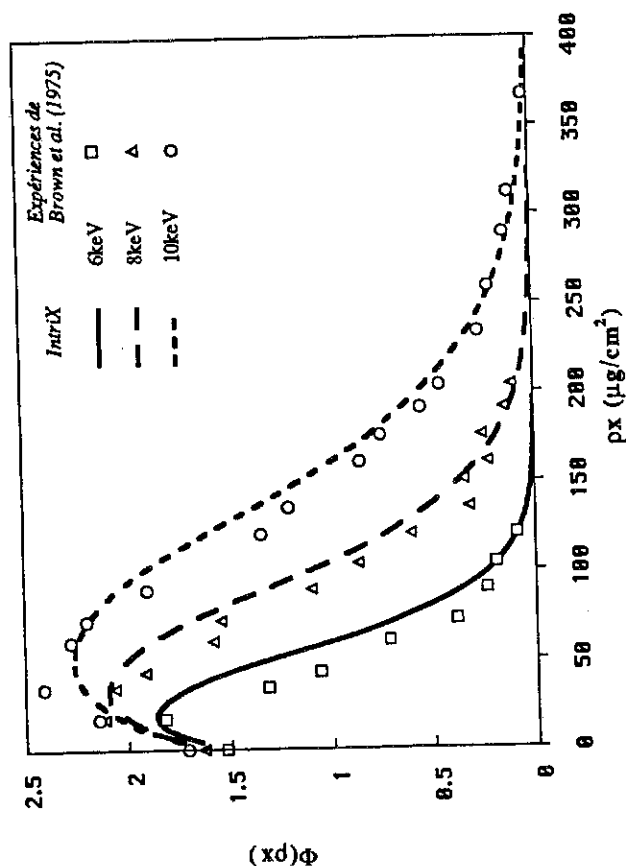


Figure 2 b:

Figure 3 a : Fonction d'ionisation dans Ag; raie SiK α

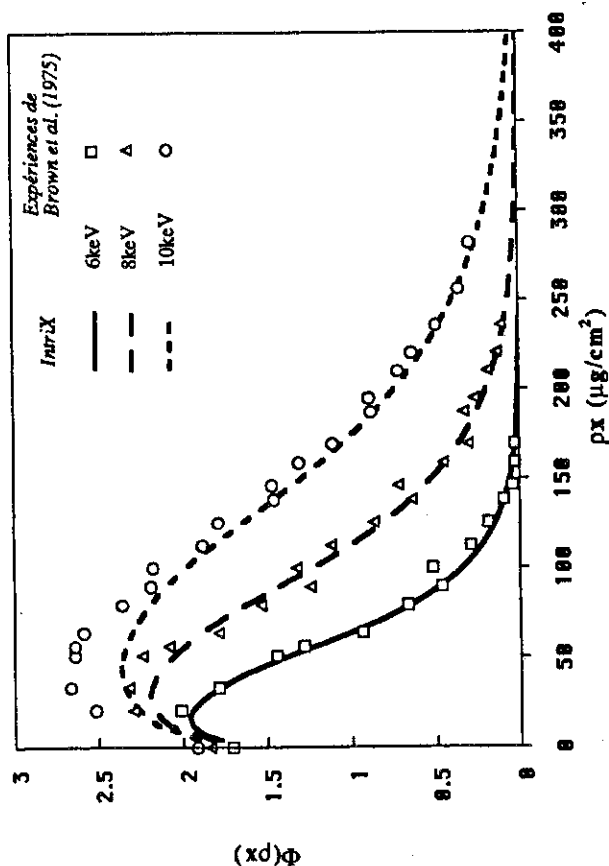


Figure 3 b:

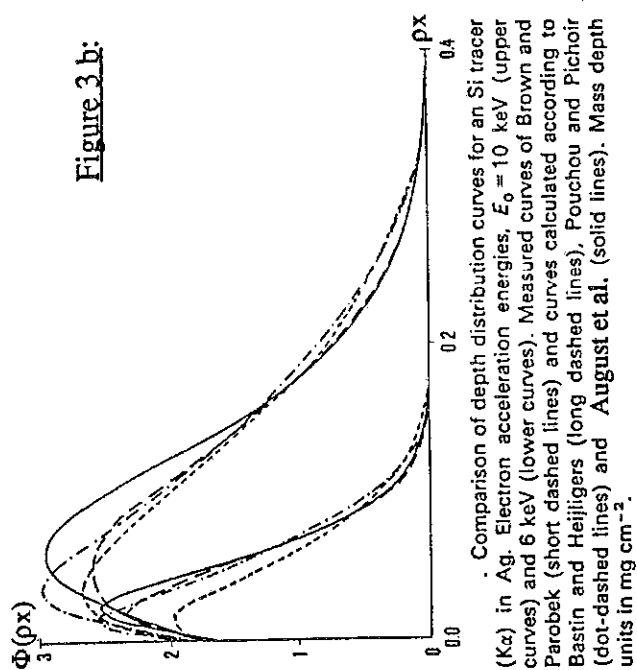


Figure 4 a : Fonction d'ionisation dans Au; raie SiK α

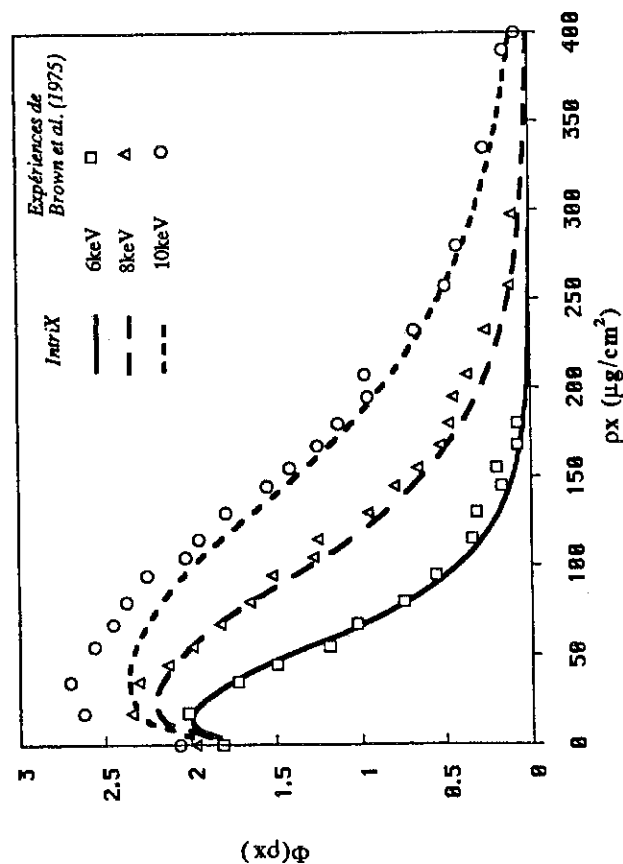


Figure 4 b:

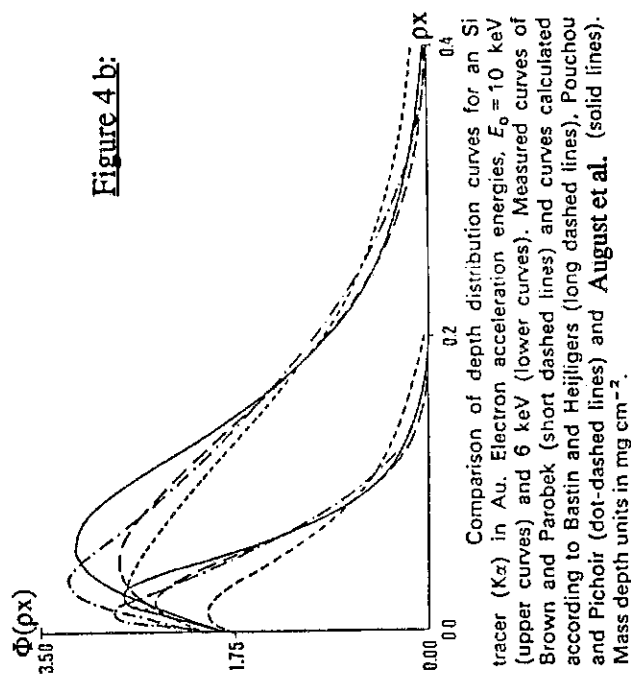
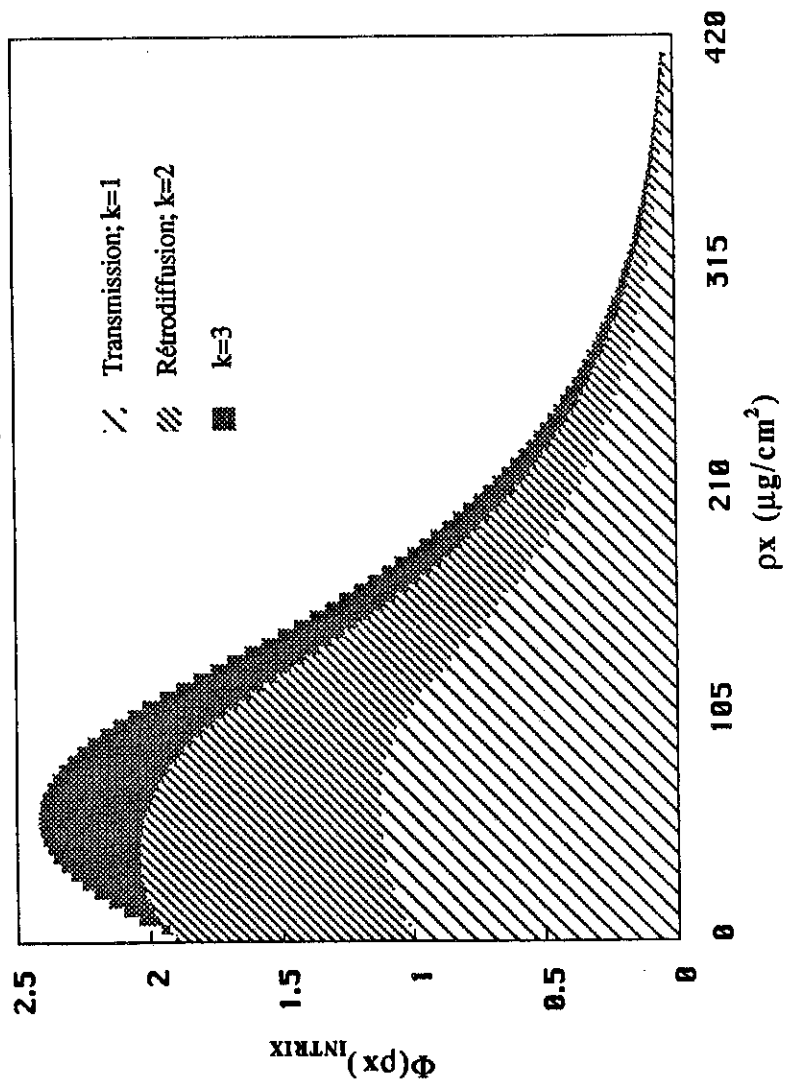


Figure 5: Evaluation des contributions à l'émission
des électrons selon leur nombre k de passages dans x , $x+dx$.
SiK α dans Ag; $E_0 = 10$ keV



A titre de comparaison, nous avons placé en regard de ces résultats (voir figures 2b, 3b et 4b, d'après [2]) les prédictions de trois autres modèles semi-empiriques développés antérieurement pour le domaine de la micro-sonde, à savoir ceux de Bastin et Heijligers [3] (traits interrompus longs sur les figures), Pouchou et Pichoir [4] (traits pointés interrompus), et August et Wernisch [2] (traits continus). Les résultats expérimentaux sont les mêmes que ceux des figures 2a, 3a et 4a, respectivement à 6 et 10 keV (traits interrompus courts sur les figures b). Comme on peut le voir, aucun de ces modèles ne parvient à reproduire aussi bien que IntriX les données expérimentales. L'amélioration apportée par IntriX est encore plus nette lorsque l'on se rapproche du domaine des basses énergies ($E_0=6$ keV), car les modèles valables pour la micro-sonde classique tendent alors à surestimer fortement Φ .

Brown et Parobeck ont aussi effectué des mesures de fonction d'ionisation en utilisant comme traceur le cuivre (raie $K\alpha$, $E_s=8.98$ keV), inséré dans des matrices d'Al, Ni et Ag, pour des énergies incidentes de 12 et 15 keV. Les surtensions initiales considérées ici ($U_0=1.33$ et 1.67) sont nettement moindres que dans les cas précédents. Les résultats expérimentaux sont présentés sur les figures 6a,b et c, aux côtés des prédictions de IntriX pour ces conditions. On peut faire les remarques suivantes:

1°) Ainsi que l'on pouvait s'y attendre du fait de la proximité du seuil d'ionisation, la description obtenue avec IntriX est moins satisfaisante que dans les cas précédents. Les fonctions Φ calculées ne rendent notamment pas bien compte de la montée initiale importante observée pour les plus grands Z (Ni et Ag). Nous avons vu au §IVB1 que, près de la surface, les électrons transmis de haute énergie réduite ont un trajet moyen plus important que la moyenne des électrons transmis, du fait de la nature plus "élastique" de leur diffusion. La montée abrupte de Φ constatée expérimentalement peut donc s'expliquer par la forte augmentation de la diffusion angulaire des électrons de haute énergie réduite. Cette plus grande dispersion angulaire se répercute sur les électrons d'ordre 2, par l'intermédiaire du coefficient de rétrodiffusion $\eta_r^{\theta_1}$, dont nous savons qu'il augmente avec θ_1 . La différenciation $d\theta_1/d\varepsilon$ n'est pas prise en compte par IntriX, ce qui pourrait expliquer le déficit d'intensité par rapport à l'expérience aux petites épaisseurs massiques. On peut d'ailleurs noter que ce déficit est beaucoup moins marqué dans le cas de l'aluminium pour lequel les diffusions élastiques sont moins probables. Il est aussi moins marqué à 12 keV qu'à 15 keV, probablement parce qu'à 12 keV les électrons rétrodiffusés n'ont plus assez d'énergie pour contribuer à l'émission. Ces deux derniers résultats confirment l'interprétation proposée.

2°) Aux grandes épaisseurs massiques, les fonctions Φ calculées excèdent quelque peu les données expérimentales. Rappelons que le parcours projeté X_0 de l'ensemble des électrons n'est déterminé qu'à 20% près. En outre, le parcours projeté des électrons "utiles" est $X(\epsilon \geq \epsilon_s)$, avec $\epsilon_s = E_s/E_0 = 1/U_0$. Or, $X(\epsilon \geq \epsilon_s)$ s'obtient par la relation (II.31), laquelle est de moins en moins précise à mesure que ϵ_s tend vers 1, ce qui est le cas ici.

Les figures 7 et 8 présentent des fonctions d'ionisation expérimentales [5], [6] dans l'aluminium à $E_0 \geq 10$ keV (courbes en traits épais sur les graphes), pour des traceurs de silicium (Fig.7: $\text{SiK}\alpha$, $E_s = 1.84$ keV) et de magnésium (Fig.8: $\text{MgK}\alpha$, $E_s = 1.30$ keV). Les prédictions d'IntriX sont également exposées sur ces figures (courbes en traits fins). La figure 7 est obtenue dans les mêmes conditions que la figure 1a ($\text{SiK}\alpha$ dans Al), mais à plus haute énergie. L'accord général reste très satisfaisant, sauf aux grandes épaisseurs où les courbes calculées s'infléchissent plus fortement que les courbes expérimentales. La figure 8 révèle quant à elle des désaccords plus nets. Le fait que, à 10 keV, le sommet de la fonction d'ionisation mesurée soit moindre qu'à la même énergie sur les figures 1 et 5, alors que la surtension y est plus grande, indique que des erreurs expérimentales importantes peuvent contribuer à ce désaccord. Toutefois, cela ne suffit pas à expliquer que IntriX sous-estime fortement Φ aux grandes épaisseurs, quelque soit E_0 . Cet écart peut être expliqué en partie par l'influence de la fluorescence caractéristique que IntriX ne prend pas en compte. En effet, dans ce cas précis, l'émission du traceur ($\text{MgK}\alpha$) peut être excitée par la raie $\text{K}\alpha$ de l'aluminium constituant la matrice. Cela peut se produire même à des profondeurs importantes, puisque le rayonnement excitateur traverse la matière bien plus aisément que les électrons.

La figure 9 rend compte des résultats de deux expériences distinctes [7,8] menées dans des conditions physiques quasi-identiques: matrice de cuivre, traceur $\text{ZnK}\alpha$ ($E_s = 9.66$ keV), $E_0 = 25$ et 25.1 keV. Ainsi qu'on peut le constater, les fonctions d'ionisation mesurées sont sensiblement différentes. Ces écarts sont représentatifs de l'incertitude sur les déterminations expérimentales de Φ . Les deux fonctions expérimentales présentent toutefois la même forme générale, notamment en ce qui concerne la position du sommet. Comparativement, la fonction d'ionisation calculée par IntriX est décalée vers les grandes épaisseurs. Cette situation est comparable à celle rencontrée précédemment sur les figures 6, bien que la surtension soit cette fois plus importante ($U_0 = 2.6$). Ce décalage pourrait être éliminé en diminuant dans le calcul le parcours $X(\epsilon \geq \epsilon_s)$ des électrons de 15 à 20%, ce qui reste dans le domaine des incertitudes expérimentales sur X .

Figures 6 a, b et c:
Fonctions d'ionisation dans divers métaux;
raie CuK α ; $E_0=12$ et 15 keV

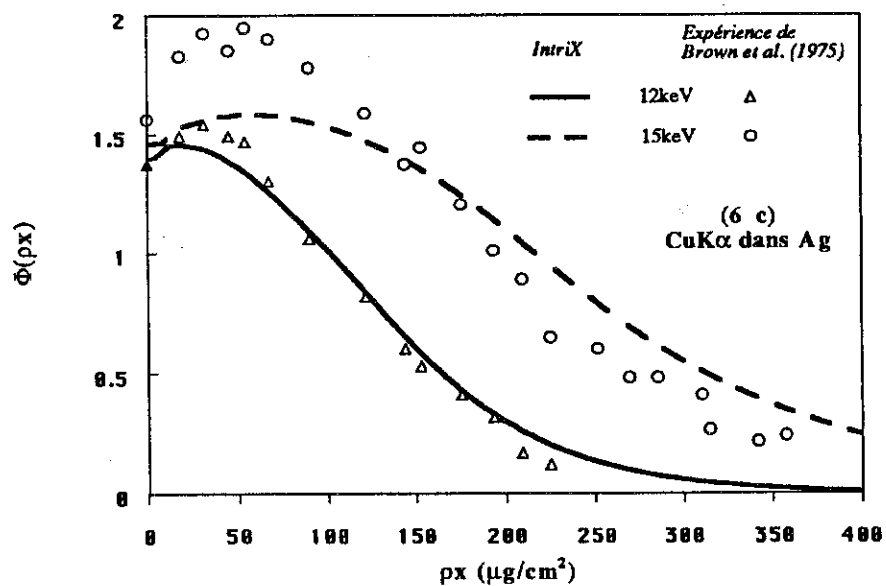
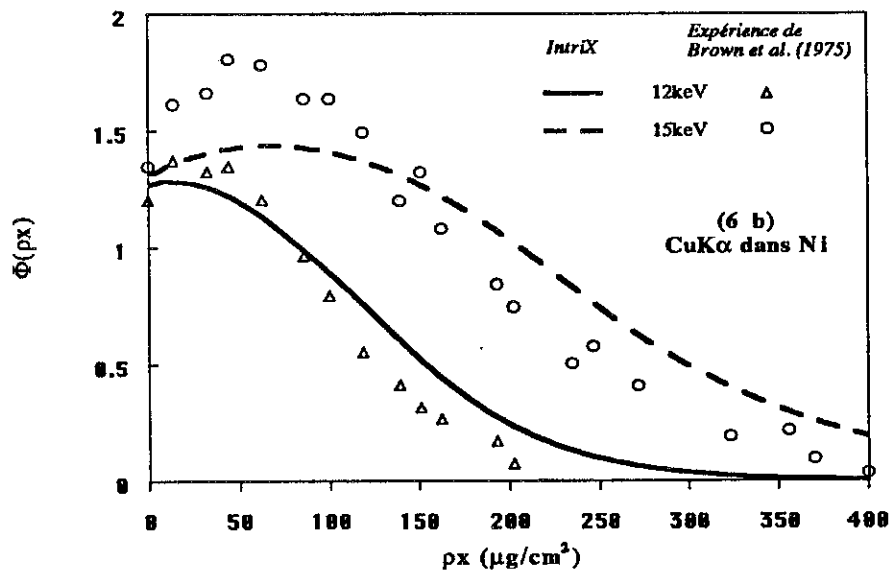
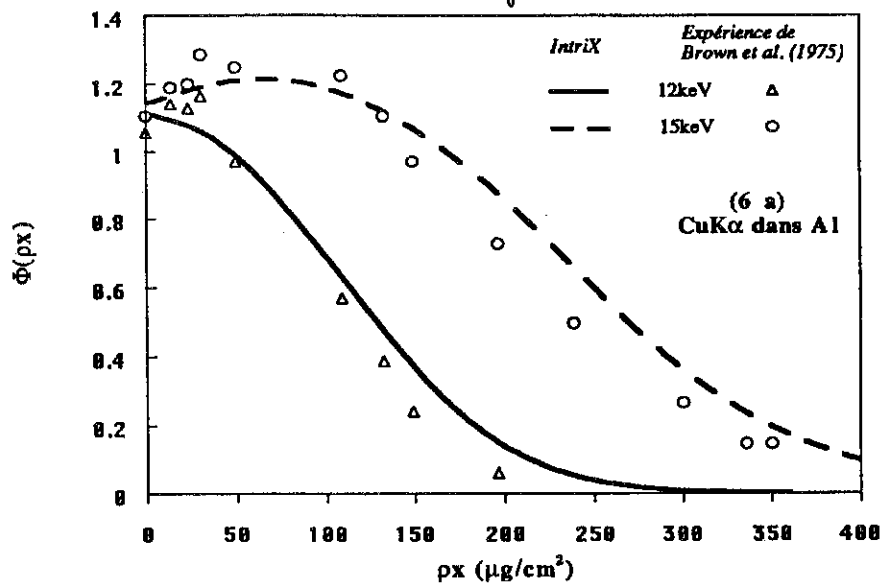


Figure 7: Fonction d'ionisation dans Al; raie SiK α

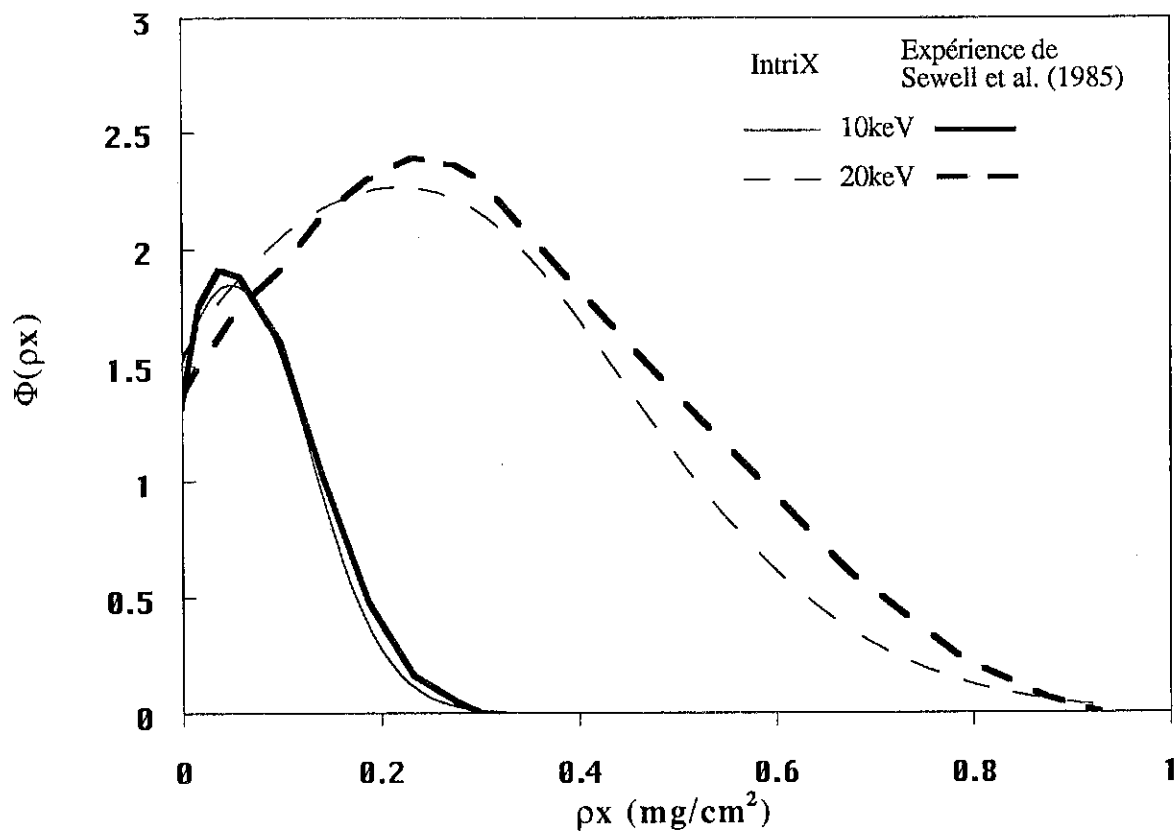


Figure 8: Fonction d'ionisation dans Al; raie MgK α

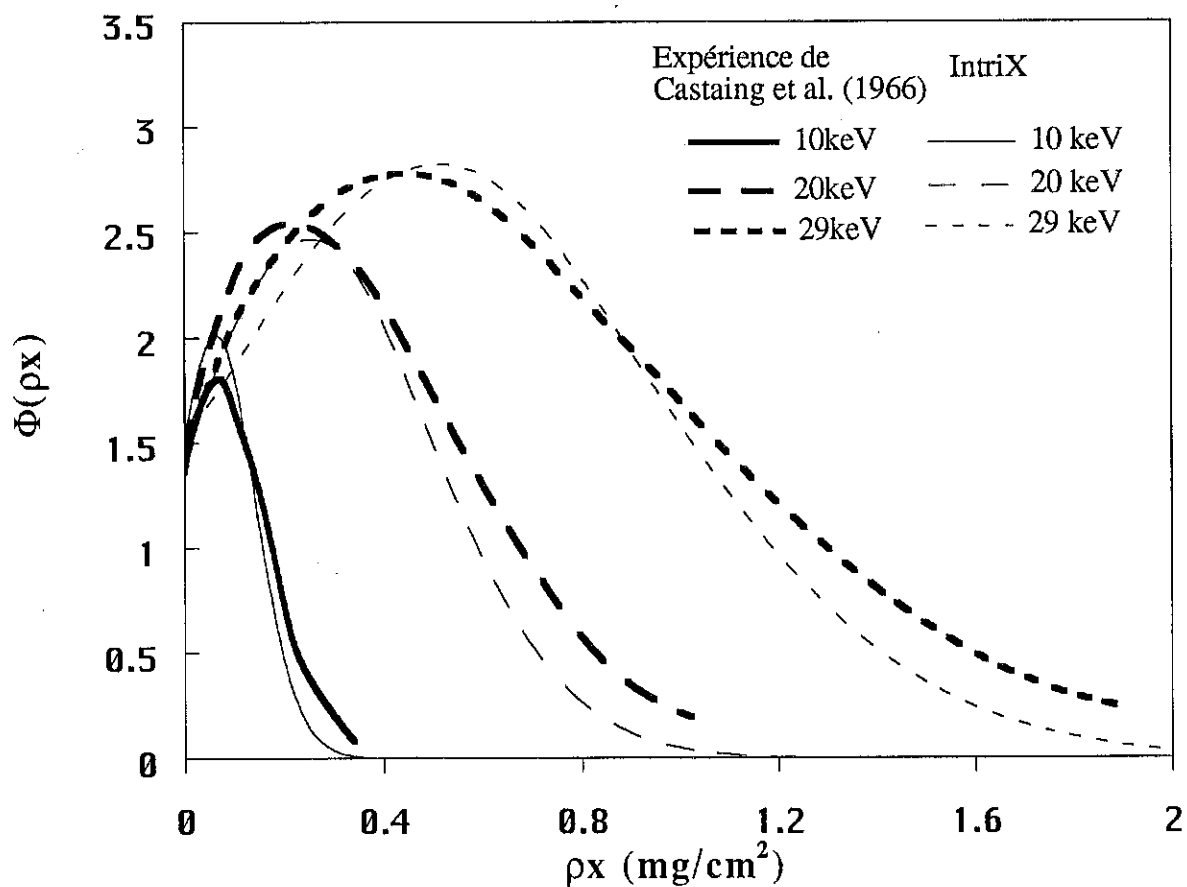


Figure 9: Fonction d'ionisation dans Cu; raie ZnK α

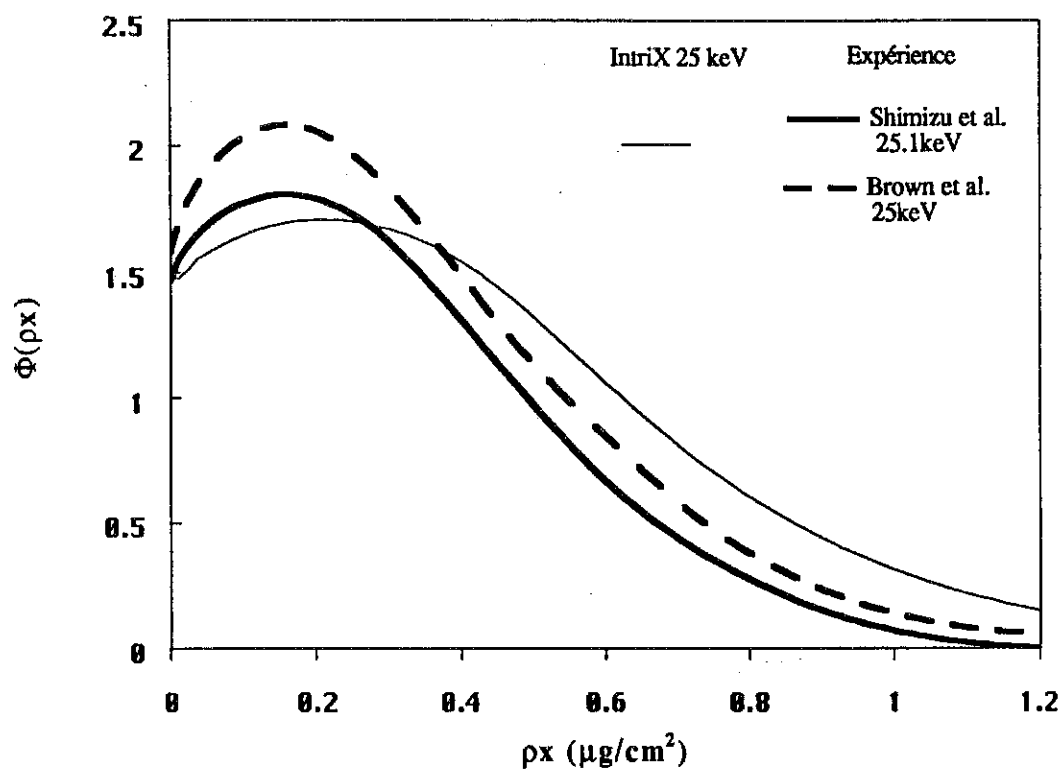
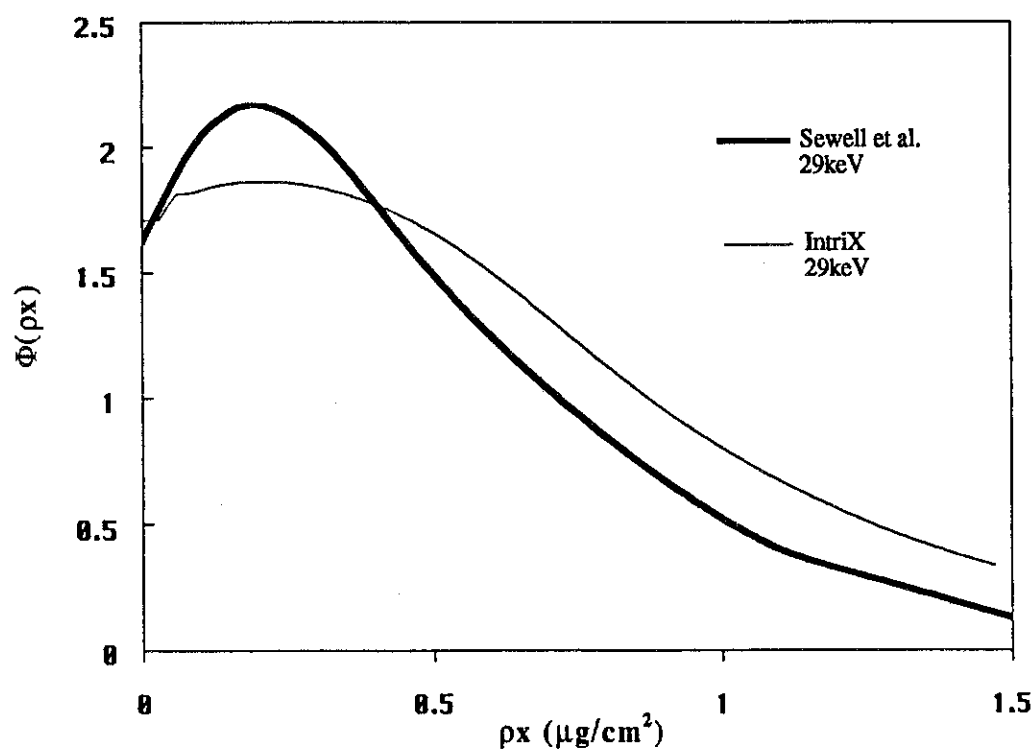


Figure 10: Fonction d'ionisation dans Au; raie BiL α



La **figure 10** restitue les mesures effectuées par Sewell et al.[5] dans le cas d'une matrice d'or sondée à 29 keV à l'aide de la raie $\text{BiL}\alpha$ ($E_s = 13.42$ keV, d'où $U_0 = 2.16$). La fonction d'ionisation simulée est décalée vers les grandes épaisseurs et son sommet n'est pas marqué de manière aussi prononcée que le sommet mesuré. Cette situation peut être rapprochée de celle observée à 15 keV **figure 6c**. En effet, dans les deux cas, la matrice est lourde et la surtension relativement faible, ce qui a pour effet de diminuer la précision sur le parcours $X(\epsilon \geq \epsilon_s)$ des électrons. De plus, IntriX sous-estime la diffusion angulaire des électrons transmis aux petites épaisseurs.

A2. Film émissif sur substrat.

Il n'existe pas actuellement de détermination expérimentale de la fonction d'ionisation dans le cas d'échantillons stratifiés. De ce fait, les auteurs ont été amenés à développer des modèles qui combinent les propriétés respectives des fonctions d'ionisation du film et du substrat, en utilisant des lois de pondérations empiriques agissant sur les différents paramètres de ces modèles (voir § IIIB22).

Une alternative, coûteuse en temps de calcul, consiste à simuler les fonctions d'ionisation film/substrat à l'aide de codes de calcul de Monte-Carlo. Cette méthode a été utilisée récemment par Amman et al.[9]; leurs résultats pour un échantillon $\text{Al}(3000\text{\AA})/\text{substrat}$ irradié sous 10 keV (traceur $\text{AlK}\alpha$) sont consignés **figure 11a** pour divers substrats de numéros atomiques Z_s . A titre de comparaison, nous avons porté sur les **figures 11b et 11c** les fonctions d'ionisation dans l'aluminium, obtenues respectivement à l'aide du modèle par pondération proposé par Pouchou et al.[10] et à l'aide de IntriX. Les observations suivantes peuvent être faites, en prenant les données de Monte-Carlo comme références:

1°) La comparaison des **figures 11a et 11b** montre que des disparités de plus en plus importantes apparaissent à mesure que la différence entre les numéros atomiques du film et du substrat augmente. Le modèle par pondération de Pouchou et al. restitue des fonctions d'ionisation dont les sommets sont exagérément marqués. Par ailleurs, à l'instar de ce qui est observé expérimentalement dans le cas d'échantillon semi-infinis homogènes, les sommets de la **figure 11b** sont localisés à des épaisseurs massiques de plus en plus proches de la surface à mesure que le numéro atomique moyen augmente. Cela s'explique par le fait que le modèle par pondération assimile le système film/substrat à un échantillon homogène ayant un numéro atomique intermédiaire entre celui du film et

celui du substrat. Cette méthode ne permet pas de rendre compte de l'effet du substrat de manière réaliste, ainsi que le montre les simulations de Monte-Carlo où la situation inverse se produit: Φ_{\max} s'éloigne de la surface comme Z_s augmente.

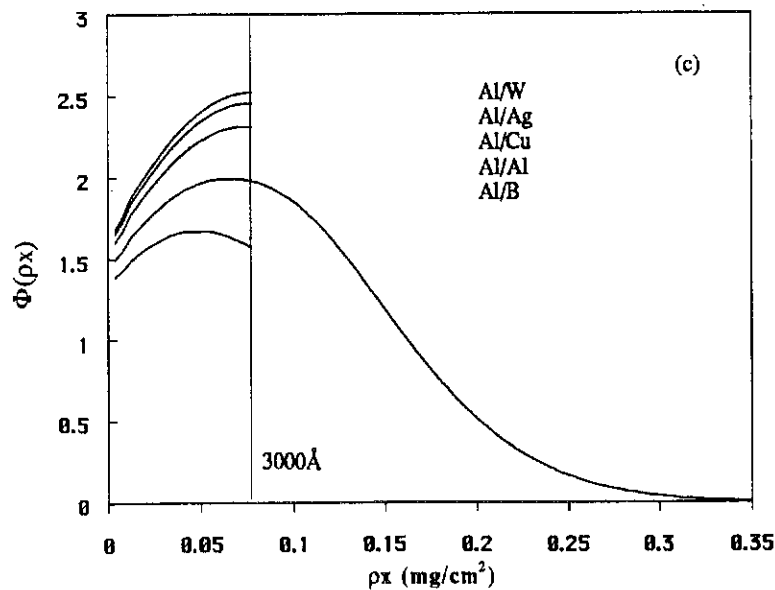
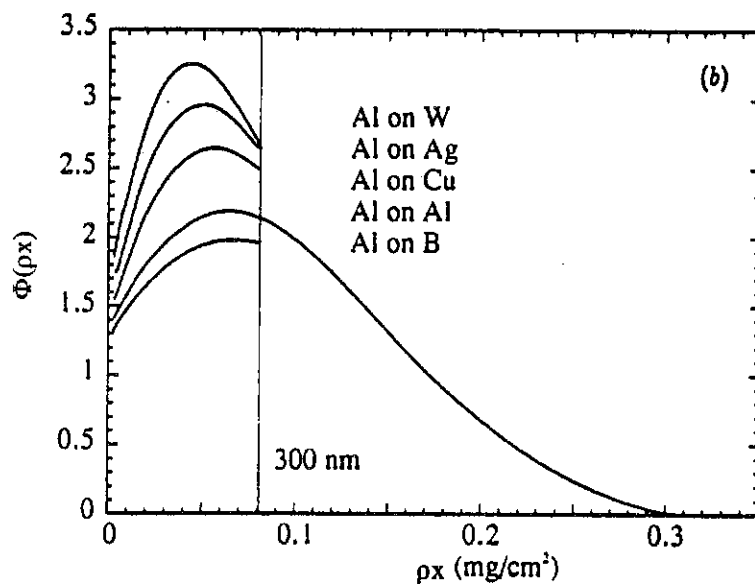
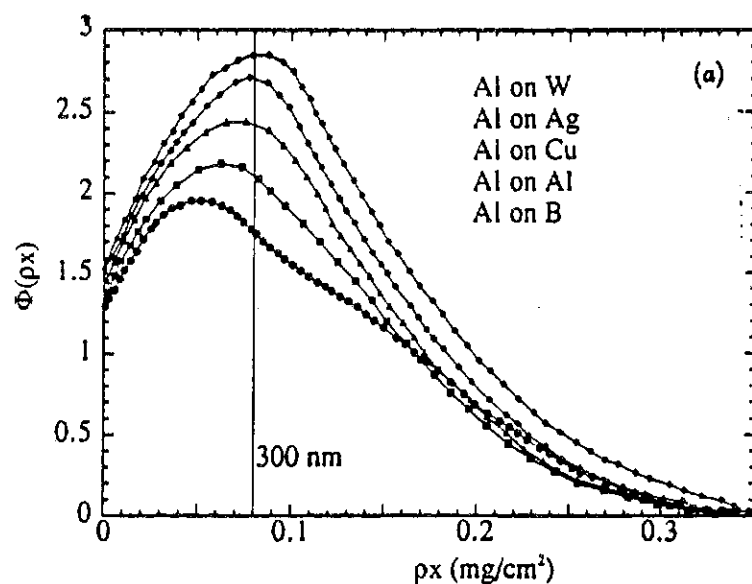
2°) La figure 11c reproduit plus fidèlement que 11b l'allure des fonctions d'ionisation présentées en 11a. Notamment, IntriX rend bien compte de l'accroissement de l'épaisseur à laquelle se situe le sommet à mesure que Z_s augmente. Cet accroissement s'explique par le fait que la contribution d'ordre $k=1$ reste constante d'un échantillon à l'autre (puisque le film superficiel reste le même), tandis que la contribution d'ordre 2 est d'autant plus intense que le numéro atomique vu par les électrons à l'épaisseur x est plus grand. Or, dans le cas d'un film léger sur un substrat plus lourd, ce numéro atomique est d'autant plus grand que l'on se rapproche de l'interface. Φ_{\max} se trouve donc décalé vers l'interface, et ce de manière d'autant plus marquée que Z_s est grand.

Cela dit, les hauteurs des sommets calculées par IntriX ($1.65 \leq \Phi_{\max} \leq 2.55$) sont toujours inférieures d'environ 0.3 à celles de la figure 11a ($1.95 \leq \Phi_{\max} \leq 2.85$). Le fait que cette différence existe même lorsque le substrat est très peu "rétrodiffusant" (cas Al/B), indique que c'est le traitement de la contribution d'ordre 1 qui est en cause. Deux remarques méritent d'être faites à ce point de la discussion:

- L'écart $\Delta\Phi_{\max}=0.3$ qui différencie les résultats du modèle de Monte-Carlo de ceux de IntriX reste de l'ordre des écarts habituellement rencontrés dans le cas d'échantillons homogènes, ainsi que l'atteste la figure 9.

- La fonction d'ionisation du système Al/Al peut servir de référence pour juger de la fiabilité des modèles dans le cas de systèmes film/substrat. En effet le système Al/Al équivaut à un échantillon homogène semi-infini, de sorte qu'on peut l'assimiler aux cas étudiés au paragraphe précédent, pour lesquels il existe des mesures expérimentales. Les figures 1 et 7 nous ont montré que, pour $E_0=10$ keV, dans l'aluminium, et pour des surtensions du même ordre que celle considérée ici ($U_0=6.41$), IntriX restitue la valeur expérimentale de Φ_{\max} à 0.1 près. Il est donc vraisemblable que pour la fonction d'ionisation du système Al/Al proposée figure 11c, la valeur de Φ_{\max} soit déterminée avec la même précision. Comparativement, la valeur de Φ_{\max} proposée figure 11a semble donc quelque peu excessive, ce qui laisse supposer que la contribution d'ordre 1 est sur-évaluée par le programme de Monte-Carlo. Cette sur-évaluation se répercuterait pour les autres systèmes film/substrat, d'où l'excès systématique enregistré par rapport à IntriX.

Figures 11 a, b et c: Fonctions d'ionisation pour des systèmes Al(3000Å)/Substrats (traceur AlK α , $E_0=10\text{keV}$), selon divers modèles: (a) Monte-Carlo [9]; (b) modèle par pondération [10]; (c) IntriX.



En conclusion, il apparaît que IntriX est mieux adapté que les modèles de pondération pour traiter le cas des échantillons complexes, en ce sens qu'il approche mieux les résultats obtenus par méthodes de Monte-Carlo, tout en économisant beaucoup de temps de calcul par rapport à ces dernières. D'autres comparaisons sont néanmoins souhaitables pour étayer ces considérations.

B. INTENSITÉ ÉMERGENTE.

Nous nous intéressons dans ce paragraphe à la façon dont IntriX reproduit les variations de l'intensité expérimentale I d'une raie caractéristique lorsque l'on modifie l'énergie incidente E_0 , ou/et l'épaisseur x_{\max} de matériau émissif, ou/et la composition de l'échantillon. Nous verrons aussi dans quelle mesure IntriX restitue le rapport $K=I_e/I_s$ des intensités émises respectivement par un échantillon e à caractériser (I_e), et par un échantillon standard s de caractéristiques connues (I_s).

B1. Matériaux émissifs purs.

Une bonne manière d'apprécier la validité d'IntriX est de confronter les courbes d'excitation $I(E_0)$ qu'il prédit avec les données expérimentales. En effet, une variation significative de l'énergie incidente E_0 modifie fortement certains paramètres sensibles du modèle tels que la surtension U et le parcours projeté X_0 . Si, en dépit de ces fortes variations des paramètres, le programme conserve de bonnes qualités descriptives vis-à-vis des mesures, nous pourrions conclure à sa fiabilité.

B11. Eléments lourds.

Des exemples de courbes d'excitation dus à Reuter (cité dans [11]) sont illustrés **figure 12**, dans le cas d'échantillons de platine, massif d'une part, et déposé sur substrat de silicium d'autre part. L'intensité de la raie $PtM\alpha$ est mesurée depuis le seuil ($E_s=2.12$ keV) jusque $E_0=30$ keV. Dans le cas du massif, I augmente indéfiniment avec

E_0 , par suite de l'accroissement du volume d'interaction qui en résulte. La croissance de I est plus forte aux petites énergies, car alors la section efficace d'ionisation croît fortement. Cette croissance s'atténue ensuite à la fois du fait de la stabilisation de Q et de la réabsorption du rayonnement, qui augmente avec la profondeur d'émission. La courbe d'excitation du film émissif sur substrat se différencie de celle du massif dès que l'énergie initiale des électrons est suffisante pour qu'ils atteignent le substrat avec une énergie supérieure au seuil. Comme à la fois Q et le volume d'interaction sont limités, I atteint une valeur de saturation puis diminue, parce qu'à la fois la dispersion angulaire et Q décroissent aux grandes énergies.

Nous présentons comparativement sur la figure 12 les courbes d'excitation simulées avec IntriX pour le platine massif et le système $\text{Pt}(84 \mu\text{g}/\text{cm}^2)/\text{Si}$. Comme IntriX ne fournit les intensités qu'à un facteur multiplicatif près, nous avons rééchélonné les résultats calculés en ajustant un des points de la courbe du massif (ici à $E_0=14.21 \text{ keV}$) sur la valeur expérimentale correspondante. Par ailleurs, puisque Reuter n'avait pas précisé l'angle de détection ψ pour lequel ses mesures avaient été effectuées, nous avons cherché la valeur de ψ qui permet de rendre compte au mieux des résultats expérimentaux; nous avons trouvé que $\psi=30^\circ$ optimisait notre description. Le coefficient d'absorption massique utilisé ($\mu_{\text{PtM}\alpha}=1000 \text{ cm}^2/\text{g}$) est tiré des tables de Leroux [12]. L'accord obtenu est très satisfaisant pour l'ensemble du domaine d'énergie considéré; notamment le rapport K des intensités du film au massif paraît bien restitué.

La figure 13 rend compte du rapport K (échantillon standard= Pt massif) mesuré par Reuter [13] pour le système film/substrat précédent, ainsi que pour trois autres systèmes: $\text{Pt}(84 \mu\text{g}/\text{cm}^2)/\text{Au}$, $\text{Pt}(519 \mu\text{g}/\text{cm}^2)/\text{Si}$, et $\text{Pt}(519 \mu\text{g}/\text{cm}^2)/\text{Au}$. Ces couples d'échantillons permettent de mettre directement en évidence l'influence du substrat: plus celui-ci est lourd, plus l'intensité émise par le film est élevée, du fait des électrons rétrodiffusés, et plus K est grand. Les valeurs de K calculées par IntriX sont aussi représentées sur cette figure, pour chacun des échantillons considérés, et pour deux angles de détection usuels en micro-sonde: $\psi=30^\circ$ et $\psi=52.5^\circ$. On voit, notamment d'après les mesures concernant le film le plus épais (et donc le plus réabsorbant), que l'utilisation de la seconde valeur de ψ conduit à un important désaccord entre calculs et mesures. Cela montre combien les résultats peuvent être sensibles à la réabsorption du rayonnement émis dans le domaine de la micro-sonde, principalement du fait de la grande profondeur de pénétration des électrons excitateurs. On constate en outre sur cette figure que IntriX semble évaluer convenablement les contributions d'ordre 2 et 3, puisque l'écart entre les courbes correspondant à des substrats différents est bien respecté, quelque soit l'énergie incidente.

Figure 12: Courbes d'excitation du Platine Mo α

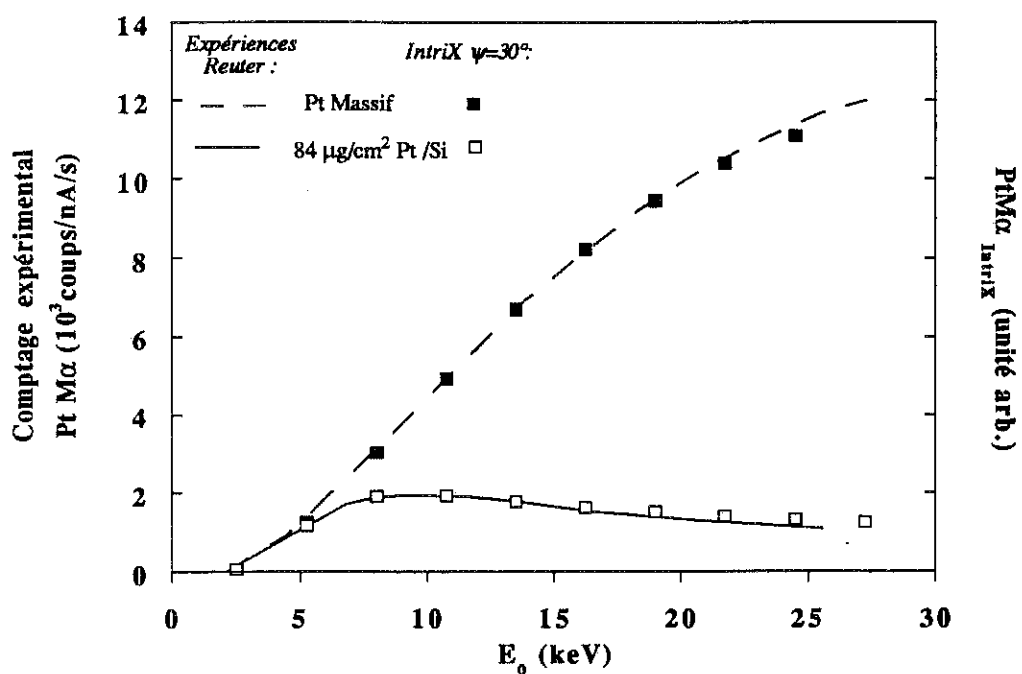


Figure 13: Effet du substrats sur le rapport $K_{\text{PtMo}\alpha}$ pour des systèmes Pt/Si et Pt/Au.

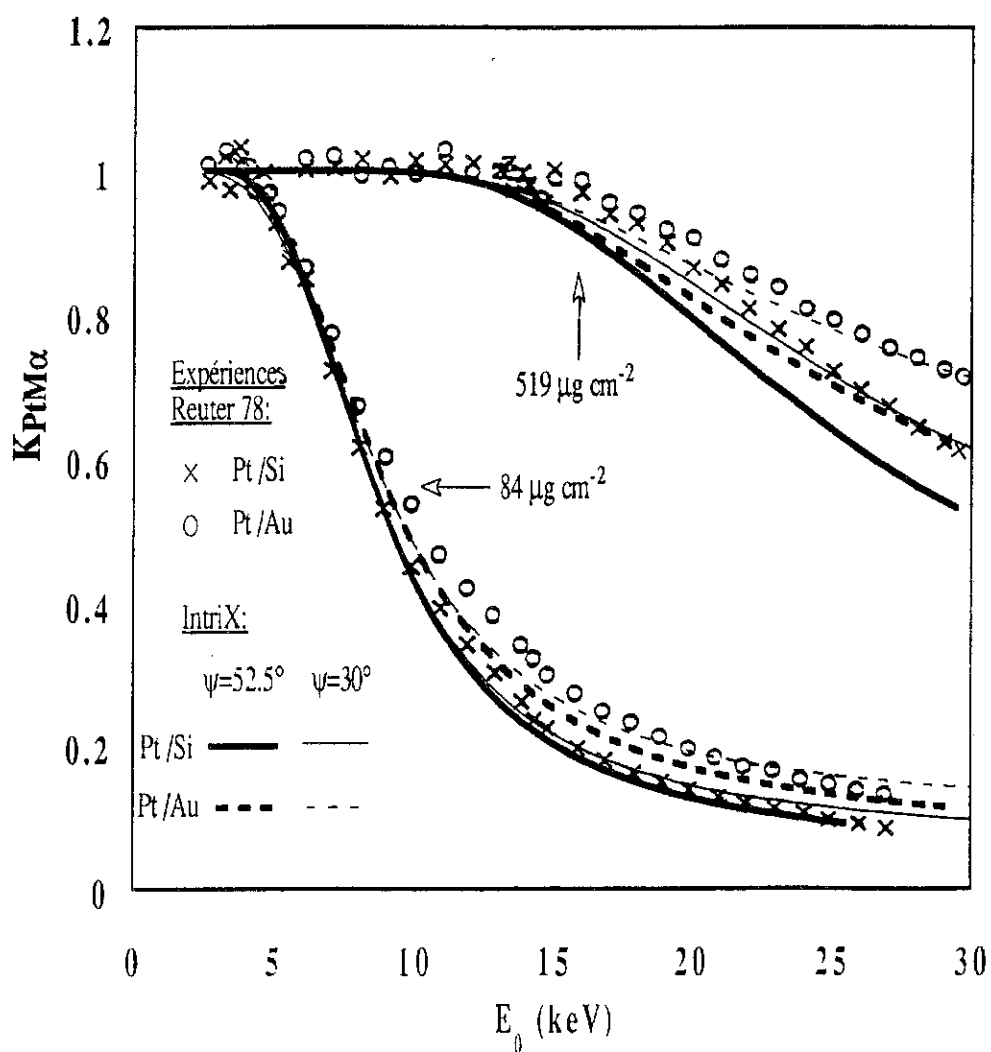


Figure 14 :
 Comparaison IntriX/expériences pour des systèmes Au/Si.
 Raie AuM α

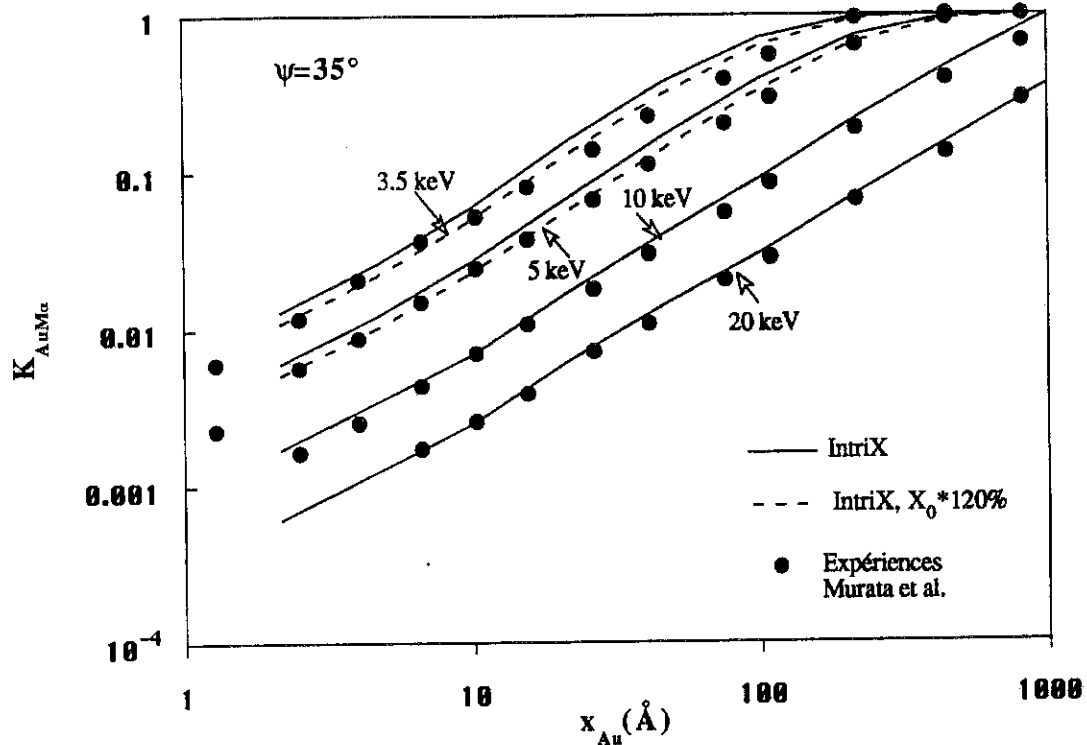
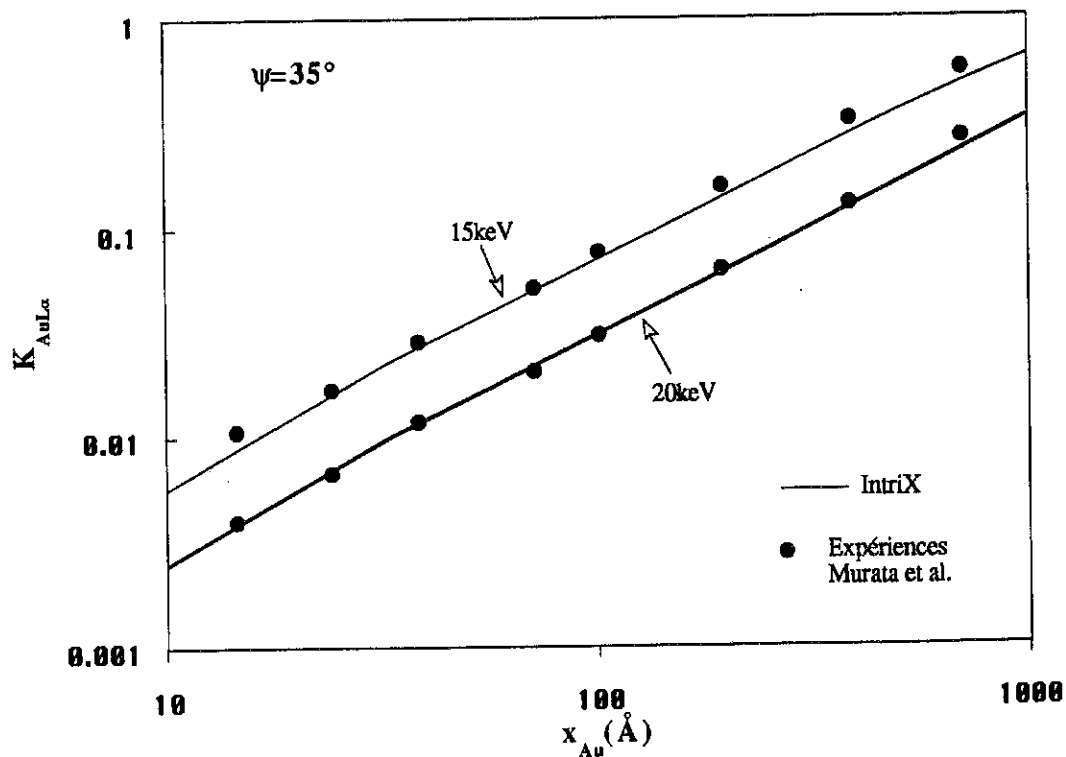


Figure 15:
 Comparaison IntriX/expériences pour des systèmes Au(x)/Si.
 Raie AuL α



Murata et al.[14] ont aussi effectué des mesures du rapport K pour des systèmes (métal lourd/substrat) similaires aux précédents, mais pour lesquels l'épaisseur du film émissif peut varier de plusieurs ordres de grandeurs. Les **figures 14 et 15** rapportent leurs résultats expérimentaux (points), obtenus respectivement pour Au ($M\alpha$, $E_s=2.21$ keV)/Si et Au ($L\alpha$, $E_s=11.92$ keV)/Si. La simulation des données par IntriX est illustrée par les courbes continues. La restitution est globalement satisfaisante et conserve une fiabilité à peu près constante même pour des épaisseurs de quelques angströms. La figure 14 montre cependant qu'il existe des écarts systématiques aux basses énergies ($E_0=3.5$ et 5 keV). Ces écarts pourraient être dûs au fait que les surtensions sont alors relativement faibles ($U_0=1.58$ et 2.26), ce qui limiterait la fiabilité d'IntriX. Les deux remarques suivantes permettent d'écarter cette hypothèse. Premièrement, d'après la figure 15, IntriX donne de bons résultats pour K, et ce bien que les surtensions ($U_0=1.26$ et 1.67) soient encore moindres que les précédentes. Deuxièmement, l'écart enregistré correspond à une surévaluation de l'intensité émise par les films par rapport à celle du massif, donc à une surévaluation de la contribution des petites épaisseurs aux petites surtensions. Or, d'après la figure 10, qui montre une fonction d'ionisation dans l'or, c'est le contraire qui se produit, la simulation ayant tendance à sous-estimer Φ aux basses surtensions. Les écarts observés ne semblent donc pas liés à la surtension utilisée. Nous avons par contre constaté qu'il était possible d'améliorer notablement la description en augmentant de 20% le parcours projeté X_0 des électrons aux basses énergies (courbes tirées sur la figure 14).

B12. Eléments légers.

Reuter rapporte aussi des valeurs expérimentales de K pour des systèmes où le film émissif est constitué d'éléments légers (Al, Ti). Sur la **figure 16** nous comparons ses mesures avec les prédictions d'IntriX dans le cas de cibles Al($K\alpha$)/Si. Puisqu'il n'existe qu'une très petite différence de numéro atomique entre le film ($Z=13$) et le substrat ($Z=14$), la fonction d'ionisation sera très proche de celle d'un échantillon massif de numéro atomique $13 < Z < 14$. A la vue des bons résultats obtenus précédemment pour ce type d'échantillons (voir figures 1 et 7), on peut s'attendre à ce que IntriX reproduise bien les données expérimentales. Effectivement, le modèle s'ajuste aux données expérimentales avec moins de 10% d'erreur. L'adéquation est un peu moins bonne aux plus grandes épaisseurs. Dans ce cas, la réabsorption commence à jouer un rôle significatif, comme on peut le voir d'après la différence qui existe entre les courbes calculées à deux angles ψ distincts.

D'autres résultats expérimentaux collectés par Kyser et al. [15] dans le cas de systèmes proches des précédents (systèmes Si(K α)/Al₂O₃), mais pour une gamme d'épaisseurs plus étendue, sont exposés **figure 17**. L'accord théorie-expérience est bon dans tout le domaine de mesure ($150 \leq x \leq 3000 \text{ \AA}$, $5 \leq E_0 \leq 30 \text{ keV}$).

B13. Oxydation en surface.

Sur la **figure 18** sont présentés les résultats obtenus par Reuter dans le cas d'un film de titane d'épaisseur moyenne ($236 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) déposé sur silicium. La raie détectée est TiK α ($E_s = 4.97 \text{ keV}$). Le coefficient de réabsorption est très faible ($\mu = 113 \text{ cm}^2/\text{g}$ d'après [12]), de sorte que le choix de $\psi = 30^\circ$ ou 52.5° est quasiment indifférent. Ce cas particulier est intéressant car le rapport K est nettement supérieur à 1 aux petites énergies incidentes. Reuter attribue cette singularité à une oxydation superficielle de l'échantillon de Ti massif standard qui sert de référence. Pour de faibles énergies incidentes, les électrons sondant le standard voient alors principalement de l'oxyde, dont la concentration volumique est égale à 60% de celle du titane pur. Nous sommes parvenus à décrire cette singularité en utilisant la procédure proposée au §IVD3 pour l'analyse des échantillons hétérogènes. Nous avons pour cela supposé que les rendements de fluorescence ω_K étaient identiques dans l'oxyde et dans l'élément pur, puisque seuls des niveaux de cœur interviennent dans la transition radiative concernée. Nous avons par ailleurs fait l'hypothèse d'une diffusion gaussienne de l'oxyde dans le massif de référence:

$$\begin{aligned} c_{\text{TiO}_2}(x) &= \exp[-(x/a)^2] \\ c_{\text{Ti}}(x) &= 1 - c_{\text{TiO}_2}(x) \end{aligned}$$

Le meilleur ajustement est obtenu pour $a = 80 \text{ \AA}$ (voir courbe continue sur la figure 18). La description qui en résulte paraît satisfaisante et donne une idée générale de la structure en profondeur de l'échantillon standard utilisé.

Figure 16: Comparaison IntrIX/expériences; systèmes Al/Si, raie $\text{AlK}\alpha$.

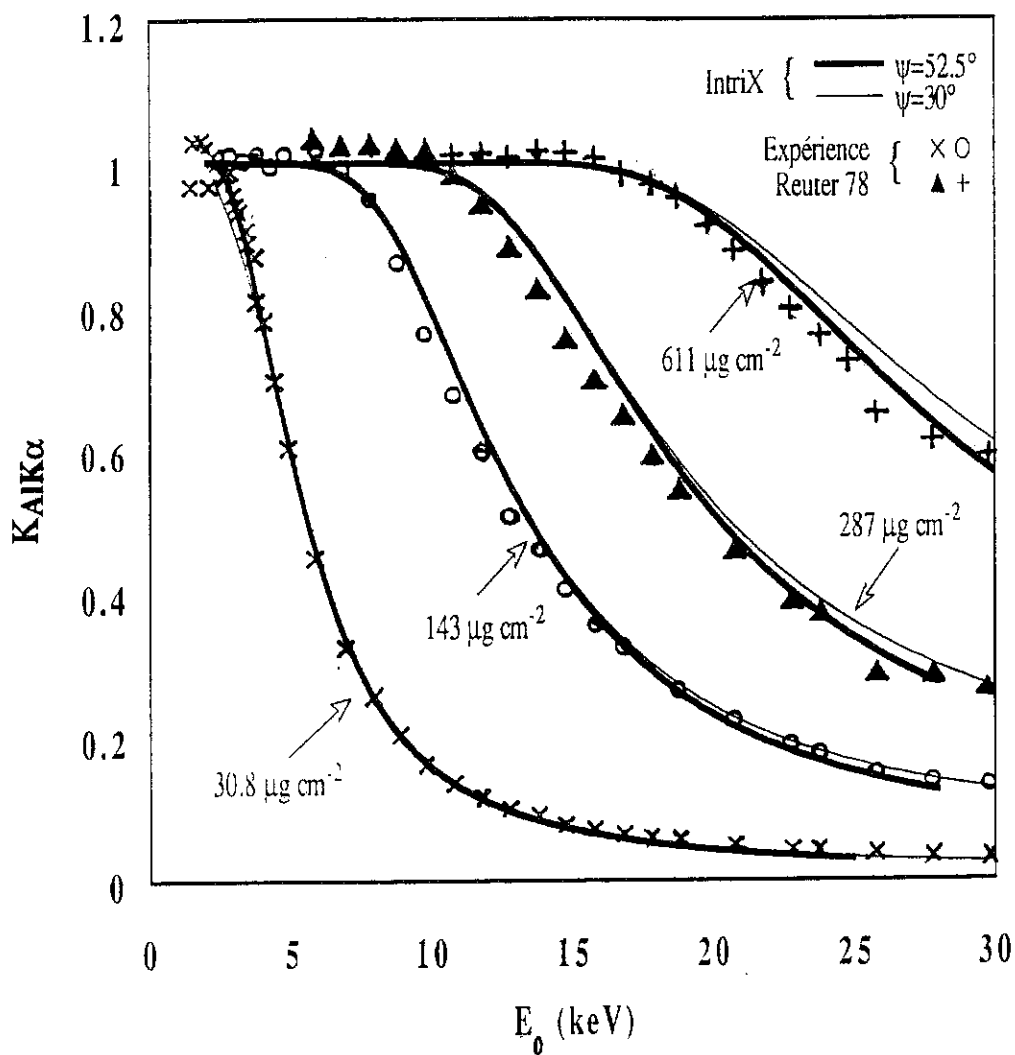


Figure 17:
Comparaison IntrIX/ expériences pour des systèmes $\text{Si}(x)/\text{Al}_2\text{O}_3$
Raie $\text{SiK}\alpha$

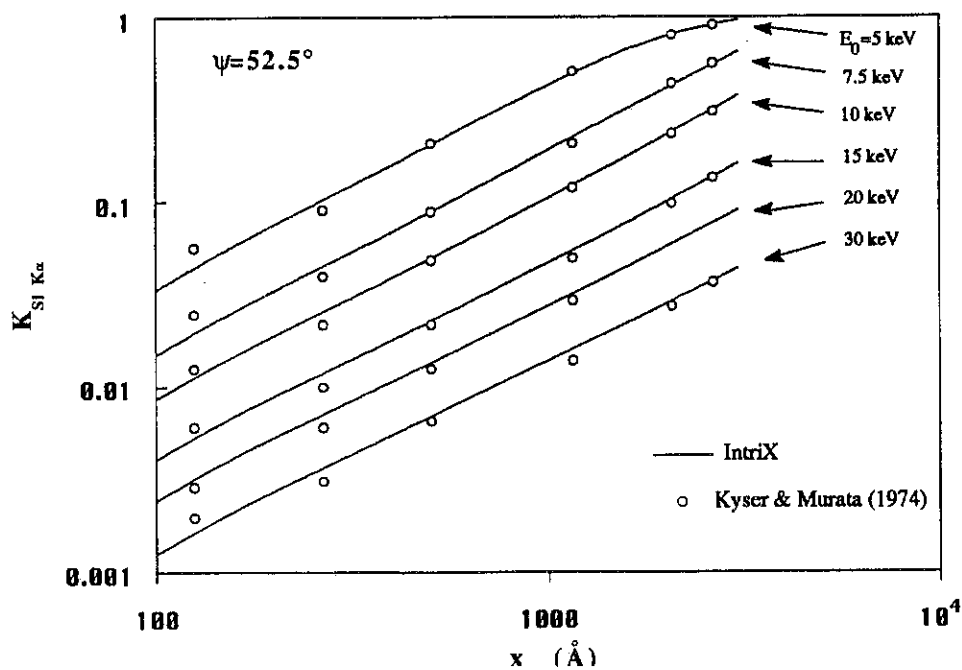


Figure 18: Comparaison IntriX/expérience ; système Ti/Si, raie TiK α . Traitement de l'oxydation de surface.

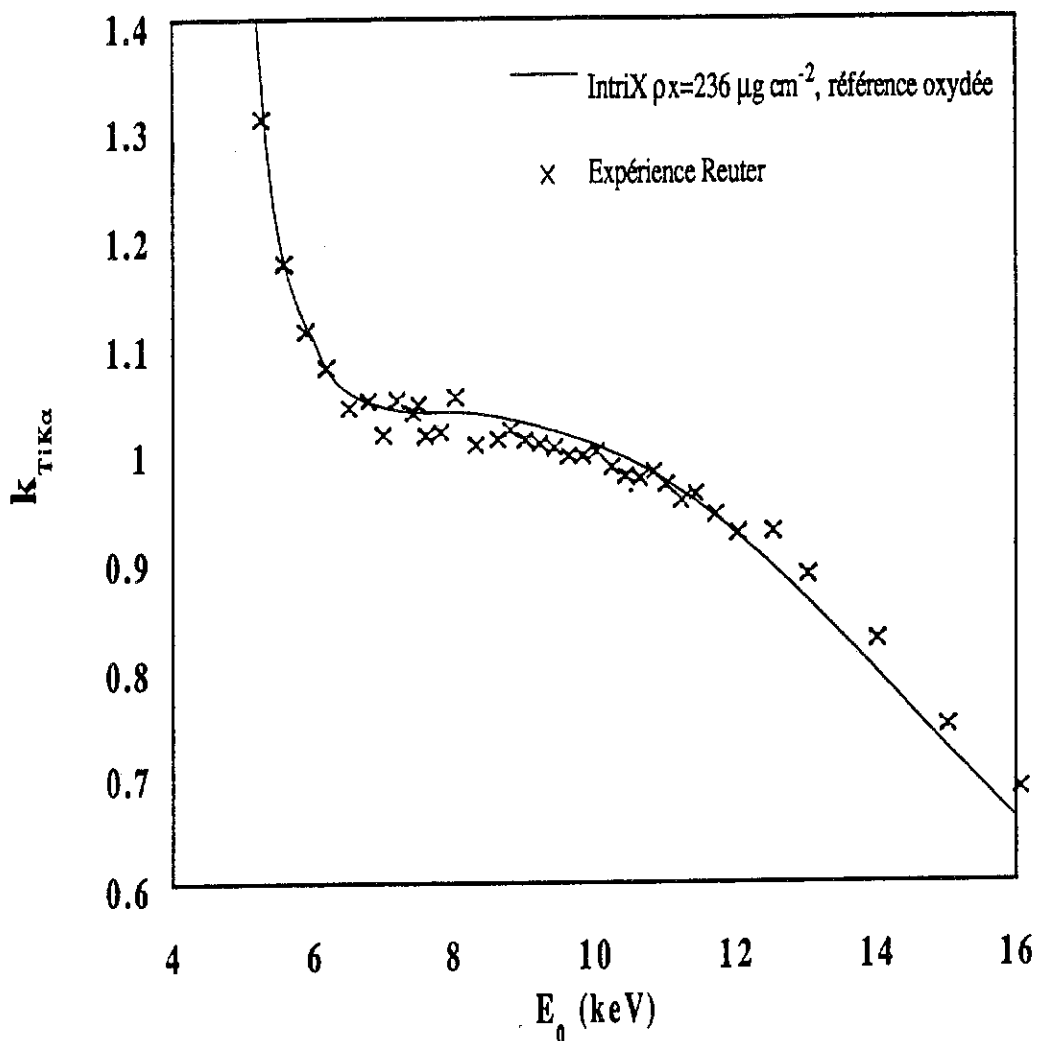
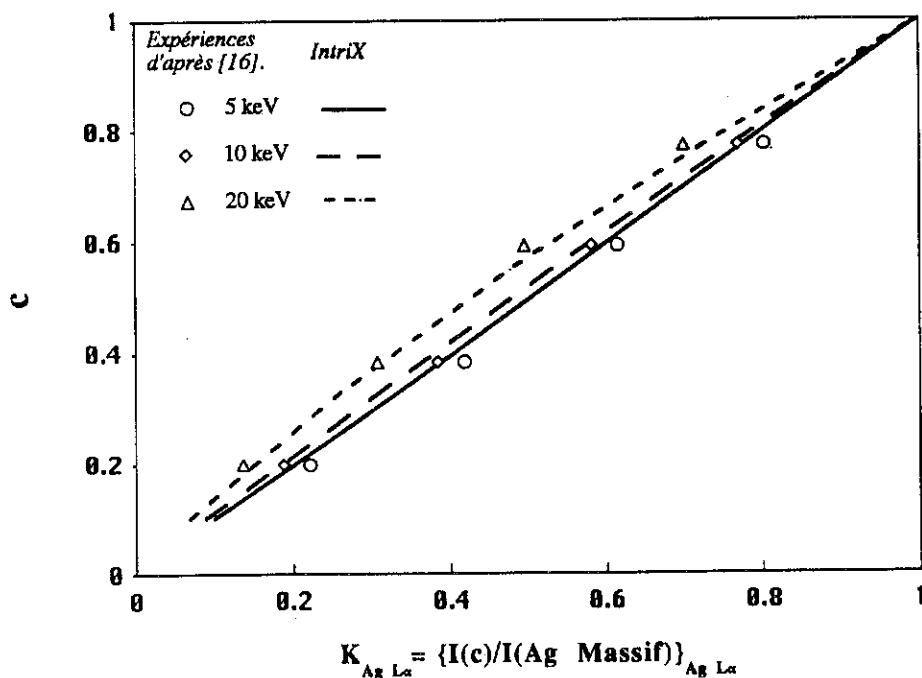


Figure 19:

Détermination de la concentration massique c en argent dans un alliage $Ag_c Au_{1-c}$



B2. Matériaux émissifs composés.

La configuration la plus simple consiste à étudier un système binaire homogène semi-infini. A titre d'exemple, la **figure 19** montre l'évolution du rapport $K=I_e/I_s$ avec l'énergie incidente, dans le cas où l'échantillon à caractériser est un alliage binaire Ag_cAu_{1-c} ; l'échantillon standard s est l'argent massif. La raie mesurée est $AgL\alpha$ ($E_s=3.35$ keV); les données expérimentales sont tirées de l'ouvrage de Goldstein et al. [16]. Pour une même composition, K diminue lorsque E_0 augmente car le rayonnement est alors émis plus profondément et la raie $AgL\alpha$ est plus absorbée par l'or ($\mu=1760$ cm²/g, d'après [12]) que par l'argent ($\mu=500$ cm²/g). Les courbes tracées sur la figure 19 représentent l'ensemble des couples $\{K, c\}$ prédits par IntriX pour les énergies incidentes considérées. La description obtenue est satisfaisante à 10 et 20 keV, et reproduit un peu moins bien les données à 5 keV. Mais, d'après Goldstein et al., ces dernières mesures, qui sont effectuées à faible surtension ($U_0=1.49$), sont peu précises.

La situation se complique lorsque l'échantillon à caractériser est un système film/substrat. L'épaisseur du film est alors un paramètre supplémentaire à prendre en compte. Les **figures 20 et 21** font part des résultats expérimentaux collectés par Pouchou et al. [17] dans le cas de films d'arseniure de gallium non stoechiométriques ($Ga_{1+n}As_{1-n}$ ou $Ga_{1-n}As_{1+n}$), d'épaisseurs ρx_{max} et d'écart à la stoechiométrie n inconnus, déposés sur verre. Le couple d'inconnues $\{\rho x_{max}, n\}$ est déterminé en résolvant avec IntriX l'équation (IV.44) à chaque énergie E_0 et pour deux émissions distinctes. Dans le cas présent, ces émissions sont $AsL\alpha$ et $GaL\alpha$. Les coefficients d'absorption que nous avons utilisés sont ceux proposés par Pouchou et al..

Pour toutes les énergies E_0 considérées, la résolution de (IV.44) par IntriX fournit des couples de solutions $\{\rho x_{max}, n\}$ très semblables. Pour chaque échantillon, les moyennes des valeurs obtenues pour n et pour ρx_{max} sont restituées dans le **tableau 1**; nous les comparons avec celles déterminées lors de la préparation des échantillons (par ellipsométrie, en supposant $\rho=5.3$ g/cm²), et celles calculées par Pouchou et al. à l'aide de leur modèle micro-sonde. Le premier échantillon (figure 20) se caractérise par un léger excédent de gallium, et le second (figure 21) par un excédent d'arsenic. Les divers résultats présentés sont tout à fait cohérents.

Tableau 1:

	Echantillon	Préparation	Pouchou et al.	IntriX
Stoechiométrie	1	-	Ga _{53.2} As _{46.8}	Ga _{54.1} As _{45.9}
$\rho_{x_{\max}}$ ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	1	34.7	35.6	35.6
Stoechiométrie	2	-	Ga _{34.5} As _{65.5}	Ga _{35.9} As _{64.1}
$\rho_{x_{\max}}$ ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	2	69.9	67.1	69.2

Les courbes continues (pour GaL α) et tiretées (AsL α) tracées sur les figures 20 et 21 sont obtenues avec IntriX en prenant pour n et $\rho_{x_{\max}}$ les valeurs moyennes indiquées dans le tableau 1. Notre simulation recouvre les données expérimentales de manière satisfaisante.

Nous considérons maintenant le cas d'alliages ternaires CuPdAu de diverses compositions, déposés sur silicium. Trois échantillons ont été réalisés et caractérisés (concentrations, épaisseurs) par Murata et al. [11] à l'aide de techniques d'analyses nucléaires (RBS). Ces auteurs ont ensuite déterminé les valeurs de K pour chaque élément à 20 keV, en mesurant les intensités des raies CuK α , PdL α , et AuM α , puis en rapportant ces intensités à celles d'échantillons massifs constitués des éléments purs. Afin de tester IntriX dans le cas d'échantillons complexes, nous avons cherché à voir si la résolution de l'équation (IV.44) par notre programme fournit des solutions cohérentes avec les résultats obtenus par RBS. Nous avons choisi d'effectuer ce test en injectant dans le programme les compositions déterminées par RBS, afin de rechercher, pour chacune des raies, l'épaisseur d'alliage qui permet de rendre compte du rapport K expérimental. La **figure 22** expose le cas d'un des trois échantillons; l'épaisseur massique $\rho_{x_{\max}}$ de l'alliage étant déterminée graphiquement pour l'élément i par l'équation $K_i^{\text{IntriX}}(\rho_{x_{\max}}) = K_i^{\text{Exp}}$. Le tableau 2 réunit l'ensemble des résultats.

Figure 20:
 Comparaison IntrIX / Expérience n°1 pour
 des films de GaAs non stoechiométriques déposés sur verre.

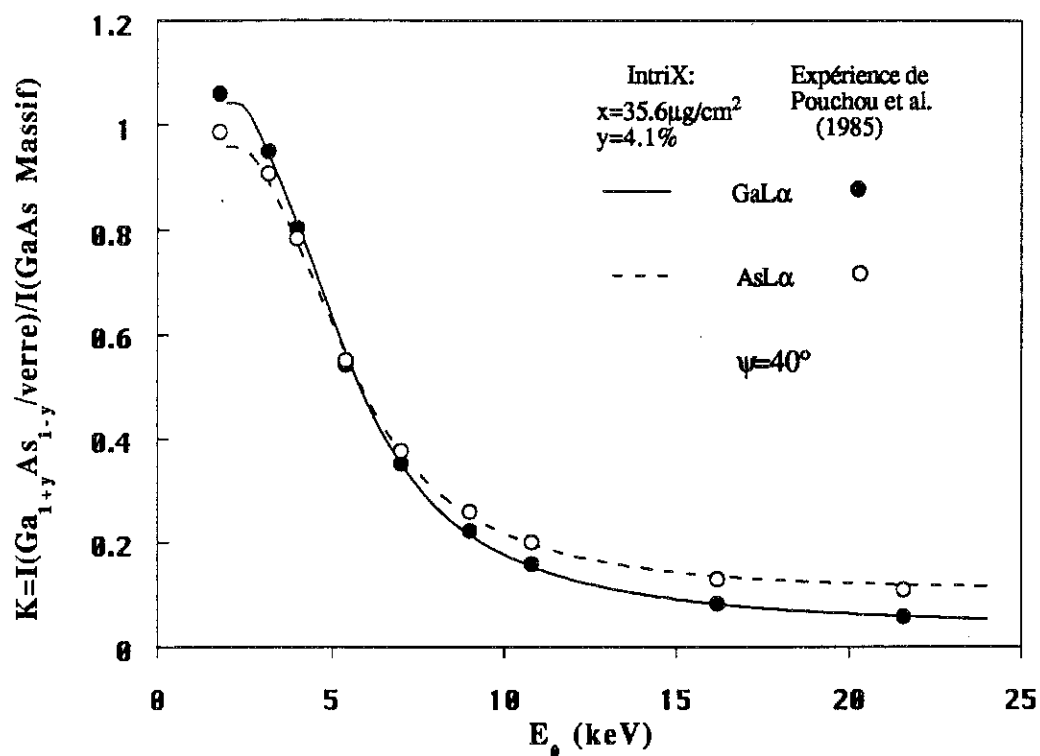


Figure 21:
 Comparaison IntrIX / Expérience n°2 pour
 des films de GaAs non stoechiométriques déposés sur verre.

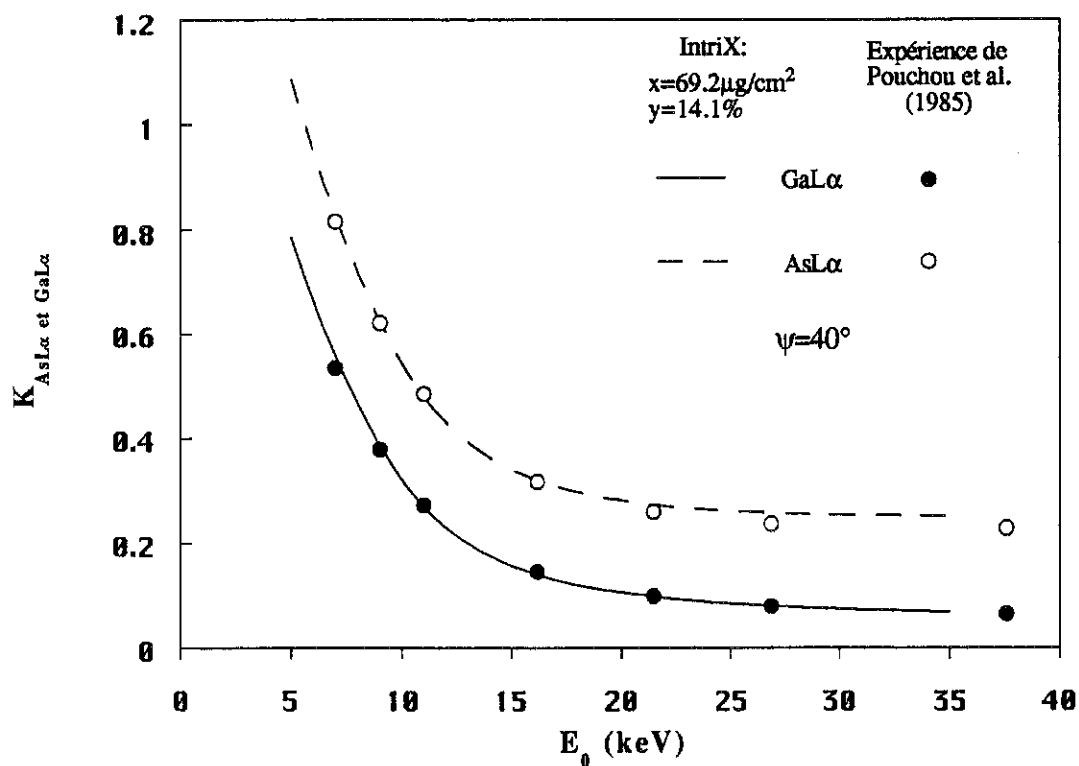


Figure 22:

Détermination de l'épaisseur massique d'un film
d'alliage ternaire déposé sur Si (alliage A) à partir des rapports K.
 $E_0 = 20\text{keV}$, $\psi = 52.5^\circ$

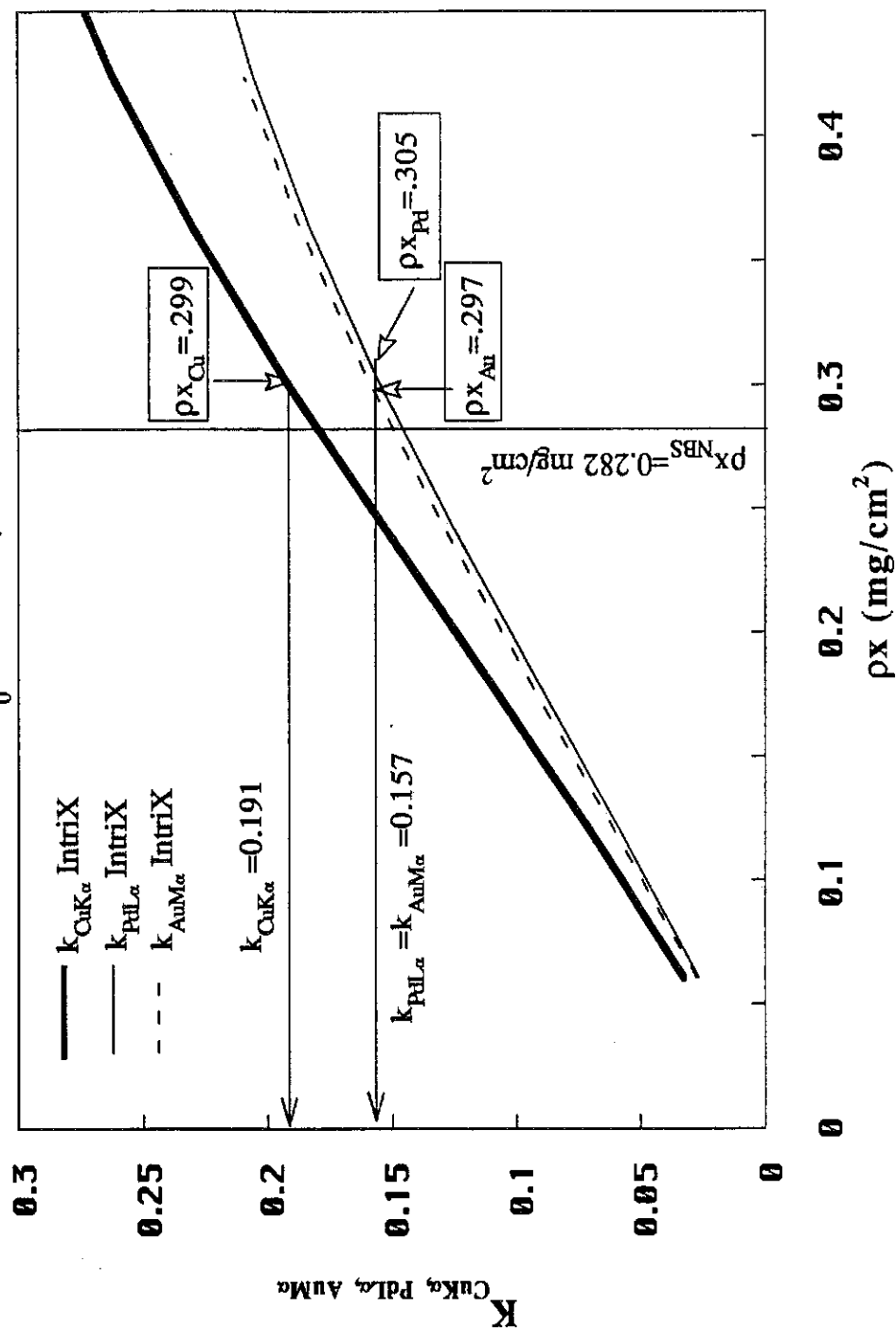


Tableau 2:

Echan- tillon	Elément	c (%) RBS	K (EPMA)	ρ^x_{\max} (mg/cm ²) RBS	ρ^x_{\max} (mg/cm ²) IntriX	Δp_x (%)
A	Cu	31.9	0.191	0.282	0.299	+6.1
	Pd	34.7	0.157		0.305	+8.1
	Au	33.4	0.157		0.297	+5.3
B	Cu	60.7	0.301	0.235	0.261	+11
	Pd	19.8	0.0766		0.260	+11
	Au	19.5	0.0718		0.245	+4.1
C	Cu	21.2	0.114	0.229	0.271	+18
	Pd	57.6	0.243		0.274	+19
	Au	21.2	0.090		0.264	+15

L'examen de ces résultats appelle les commentaires suivants:

1°) Pour chacun des trois échantillons, les épaisseurs massiques déterminées par IntriX à partir des trois raies caractéristiques sont bien regroupées, puisqu'elles ne diffèrent jamais de plus de 7% pour un même échantillon. Ce regroupement des résultats est remarquable compte tenu de la diversité des conditions rencontrées: $U_0=2.2$ pour Cu contre $U_0=8.9$ pour Au, $\mu_{AuM\alpha}\approx 10 \mu_{CuK\alpha}$, etc... Cette cohérence interne des résultats montre qu'une bonne cohérence existe entre les ingrédients initiaux du calcul (les valeurs expérimentales de c et de K) et que le programme IntriX est fiable, puisqu'il parvient à préserver cette cohérence initiale en dépit des grandes variations subies par les différents paramètres.

2°) La déviation Δp_x entre nos déterminations et les épaisseurs massiques déterminées par RBS se modifie significativement d'un échantillon à l'autre: $\Delta p_x=6.7\pm 1.4\%$ pour A, $\Delta p_x=17\pm 2\%$ pour C. Comme il n'existe pas de corrélation apparente entre ces modifications et la composition des échantillons, nous suggérons qu'elles ne proviennent pas de IntriX, mais plutôt d'écarts dans les mesures prises comme références (RBS).

3°) Dans tous les cas, l'épaisseur massique estimée à l'aide de IntriX excède la valeur de référence RBS. Cela peut s'expliquer en considérant les fonctions d'ionisation des figures 9 et 10, qui ont été calculées pour des énergies et des matériaux comparables au cas présent. Sur ces deux figures, l'intensité aux petites épaisseurs est sous-évaluée

par rapport à l'expérience. Il s'ensuit que le rapport K de l'intensité d'un film à l'intensité d'un massif est également sous-évalué par IntriX. Si l'on se reporte alors à la figure 22, on voit que cela a pour conséquence d'accroître l'épaisseur pour laquelle K^{IntriX} atteint la valeur cherchée K^{exp} , d'où une détermination de ρx_{max} par excès.

4°) Dans tous les cas, IntriX, utilisé sans calibration préalable, restitue les épaisseurs RBS à moins de 20% près, pourcentage qui correspond à la marge d'erreur qui existe sur la détermination du parcours projeté X_0 des électrons. Ce programme semble donc adapté à l'analyse de ce type d'échantillons complexes.

Enfin, remarquons que nous avons ici effectué la détermination des épaisseurs en supposant connues les concentrations. Il était tout à fait envisageable d'effectuer une détermination simultanée de l'ensemble des variables $\{\rho x_{\text{max}}, c_i\}$ à partir des K_i , à l'instar de ce que nous avons réalisé dans le cas de alliage binaire précédent. Pour traiter les cas où le nombre de variables devient important, nous envisageons d'inclure IntriX au sein d'une procédure d'optimisation itérative des solutions. Ceci devrait être aisément réalisable étant donné le faible temps moyen d'un calcul (quelques secondes).

Références V.

- [1]: J.D.Brown, L.Parobeck. (1976). *X-Ray Spectrom.* **5**. 36.
- [2]: G.F.Bastin, H.J.M.Heijligers. (1986). *Quantitative Analysis of Boron in Binary Borides*. Report of the University of technology Eindhoven, Eindhoven.
- [3]: J.L.Pouchou, F.Pichoir.(1987).*X-Ray Optics and Microanalysis. 11th ICXOM*. Ed.J.Brown, R.Packwood. Univ.West.Ontario. 247.
- [4]: H.J.August, J.Wernisch. (1991). *X-Ray Spectrom.* **20**. 131.
- [5]: D.A.Sewell, G.Love, V.D.Scott. (1985). *J.Phys.D:Appl.Phys.* **18**. 1233.
- [6]: R.Castaing, J.Hénoc. (1966). *4th ICXOM (Orsay 1965)*. Ed.R.Castaing, P.Deschamps, J.Philibert. Hermann, Paris. 120.
- [7]: J.D.Brown, L.Parobeck. (1973). *Adv.X-Ray Anal.* **16**. 198.
- [8]: R.Shimizu, K.Murata, G.Shinoda.(1966).*4th ICXOM (Orsay 1965)*. Ed.R.Castaing, P.Deschamps, J.Philibert. Hermann, Paris. 127.
- [9]: N.Amman, P.Karduck.(1990).*Microbeam Analysis*. Ed.J.R.Michael, P.Ingram. San-Francisco Press. 150.
- [10]: J.L.Pouchou, F.M.Pichoir.(1991).*Electron Probe Quantitation*. Ed.K.F.J.Heinrich, D..Newbury. (N.-Y. Plenum). 31.
- [11]: K.Murata, S.Cvikevich, J.D.Kuptysis.(1984).*J.Physique.* **45**.C2, n°2, 13.
- [12]: J.Leroux, T.P.Thinh. (1977). "Tables révisées des coefficients d'absorption massiques des rayons X". Claisse Scientific Corporation. Quebec.
- [13]: W.Reuter, J.D.Kuptysis, A.Lurio, D.F.Kyser. (1978). *J.Phys.D:Appl.Phys.* **11**. 2633.
- [14]: K.Murata, K.Sugiyama. (1989).*J.Appl.Phys.* **66**. 4456.
- [15]: D.F.Kyser, K.Murata. (1974).*IBM.J.Res.Dev.* **18**. 352.
- [16]: J.I.Goldstein, D.E.Newbury, P.Echlin, D.C.Joy, C.Fiori, E.Lifshin. (1981).*Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum Press.333.
- [17]:J.L.Pouchou, F.Pichoir.(1985).*J.Microsc.Spectrosc. Electron.* **10**. 279.

CHAPITRE VI.

**ÉTUDE DES PERFORMANCES DE INTRIX DANS LE DOMAINE
DES BASSES ÉNERGIES ($E_0 < 5$ keV).**

VI. ÉTUDE DES PERFORMANCES DE INTRIX DANS LE DOMAINE DES BASSES ÉNERGIES ($E_0 < 5$ keV).

A. CONFRONTATION AVEC LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DE P. LEGRAND.

Une étude quantitative sur l'émission X induite par électrons de basse énergie a été menée récemment par P.Legrand [1]. Il s'agit à notre connaissance de la seule étude expérimentale systématique qui ait été menée sur le sujet dans ce domaine. Cet auteur a effectué des mesures de l'intensité X caractéristique émise par un film au cours de son dépôt, par pulvérisation cathodique, sur une anode qui sert de substrat. Dans ces expériences, les électrons excitateurs sont des électrons secondaires éjectés de la cathode lors de la décharge, puis accélérés vers l'anode sous des tensions inférieures à 4 keV. L'intensité X qui en résulte est mesurée en fonction du temps de dépôt. Ce temps de dépôt est converti en épaisseur du matériau pulvérisé par l'intermédiaire de la vitesse de dépôt, déterminée par ailleurs et supposée constante. Legrand a ainsi obtenu un jeu de courbes $I(\rho x)$ pour divers systèmes film/substrat et diverses surtensions U_0 . Il en a extrait des lois empiriques concernant les profondeurs d'analyse moyennes x_{moy} et totales $x_{99\%}$ à 3.8 keV. Ces grandeurs sont intéressantes car elles sont bien représentatives de la façon dont se distribue l'émission en profondeur dans l'échantillon à basse énergie. Il est donc très intéressant pour nous de comparer les prédictions de IntriX avec les lois empiriques de Legrand.

Notons que les lois empiriques obtenues par Legrand concernent des épaisseurs "d'analyse", puisqu'elles sont obtenues à partir de mesures de l'intensité détectée, et non pas à proprement parler des épaisseurs "émisives". La différence entre ces deux concepts réside dans la prise en compte ou non de la réabsorption du rayonnement par l'échantillon émetteur. Cependant, comme le fait remarquer Legrand, les mesures ont été effectuées dans des conditions telles que l'absorption reste très faible ($f(\chi) > 0.9$). Dès lors, nous pourrions en bonne approximation assimiler ses mesures à des mesures de l'épaisseur émissive.

A1. Profondeur moyenne d'émission.

La profondeur moyenne d'émission est définie comme suit:

$$x_{\text{moy}} = \frac{1}{\rho} (\rho x)_{\text{moy}} = \frac{1}{\rho} \frac{\int_0^{\infty} d\rho x \frac{\partial I(\rho x)}{\partial \rho x} \rho x}{I(\infty)} \quad (1)$$

où I désigne l'intensité qui émerge d'un film émissif déposé sur un substrat. $I(\infty)$ est l'intensité émise par un massif. Les mesures sont effectuées pour des matériaux émissifs tels que $6 \leq Z \leq 74$ et pour des surtensions telles que $1.50 < U_0 < 13.3$.

Legrand a dérivé de ses mesures à 3.8 keV la loi empirique linéaire suivante:

$$\rho x_{\text{moy}} (\mu\text{g}/\text{cm}^2) = (10.5 \pm 1.2) + (0.181 \pm 0.028) Z \quad (2)$$

Les erreurs indiquées correspondent à un intervalle de confiance de 95%. Cette loi ne dépend que du matériau émissif; elle ne met en évidence ni le rôle de la nature du substrat, ni celui de la surtension U_0 appliquée.

La figure 1 illustre le domaine d'incertitude de la loi (2) pour $13 \leq Z \leq 74$. Nous y avons représenté les prédictions de IntriX à 3.8 keV, pour trois surtensions typiquement rencontrées dans les expériences de Legrand. Nous n'avons pas établi sur cette figure de distinction entre les valeurs de ρx_{moy} calculées pour des substrats différents car, à l'instar de ce qui est observé expérimentalement par Legrand, l'effet du substrat est très faible (au maximum 5% de variation relative). En effet, lorsque Z_s est modifié, la fonction d'ionisation change surtout en amplitude et très peu en forme (voir figure V.11c), de sorte que la répartition de l'intensité reste quasiment inchangée.

On constate sur la figure 1 que les résultats expérimentaux et les prédictions de IntriX se recouvrent assez bien. Les remarques suivantes peuvent cependant être faites:

1°) Au contraire des observations expérimentales, IntriX prédit une forte dépendance de ρx_{moy} avec la surtension. Le fait que cette dépendance n'ait pas été mise en évidence par Legrand peut s'interpréter par le fait que les électrons incidents ne sont pas proprement monocinétiques. En effet, ces électrons subissent des interactions lors de

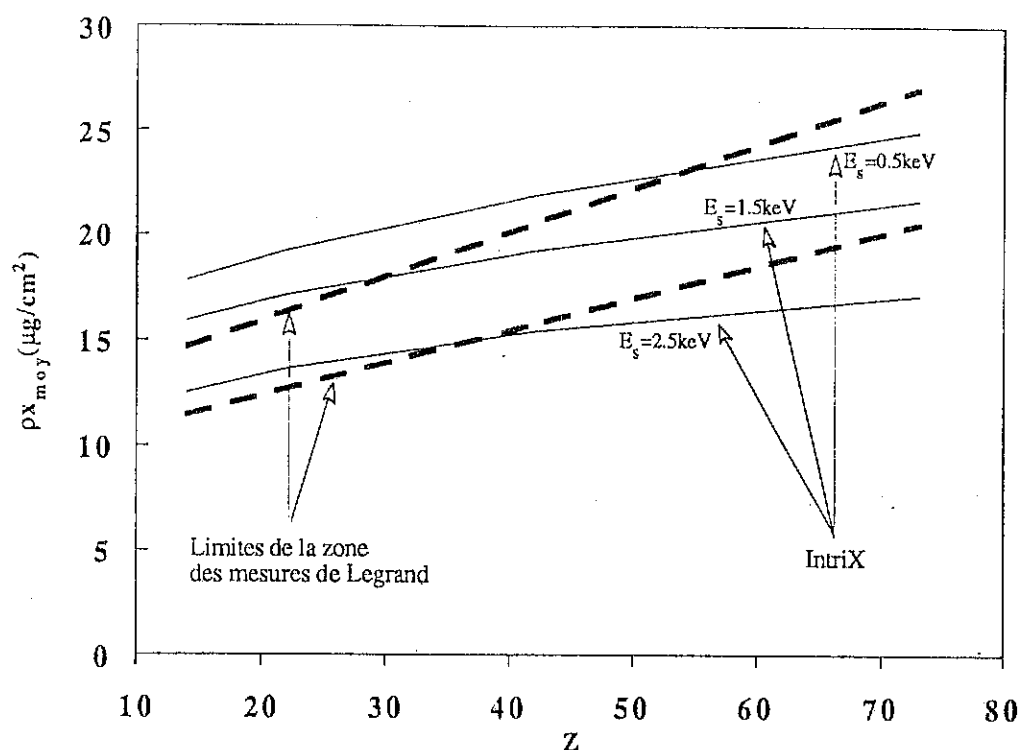


Figure 1: Profondeurs moyennes d'émission à $E_0=3.8 \text{ keV}$ pour $13 \leq Z \leq 74$. Comparaison entre les déterminations expérimentales de Legrand [1] et les prédictions de IntriX pour diverses énergies seuil.

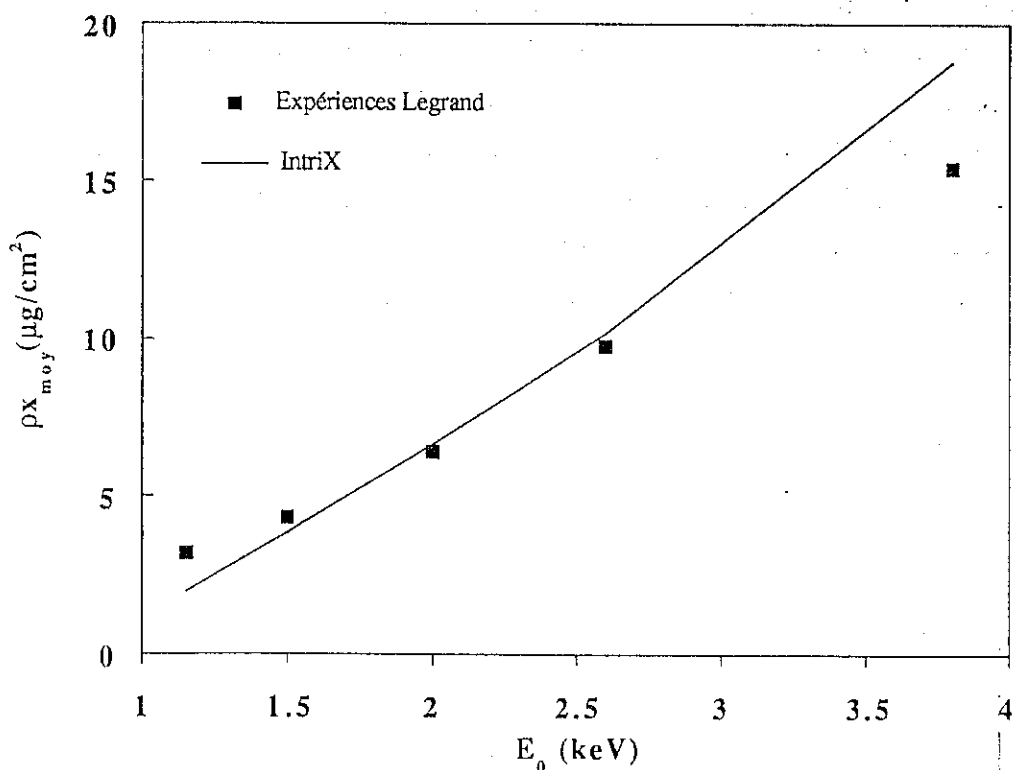


Figure 2: Profondeurs moyennes d'émission $\text{CuL}\alpha$ ($E_s=0.93 \text{ keV}$) dans des dépôts de cuivre sur silicium pour $1.15 \leq E_0 \leq 3.8 \text{ keV}$. Comparaisons entre les déterminations expérimentales de Legrand [1] et les prédictions de IntriX.

la traversée du gaz de décharge, de sorte qu'ils possèdent une dispersion en angle et en énergie lorsqu'ils parviennent sur l'échantillon. L'amplitude de cette dispersion doit varier de façon sensible avec les conditions expérimentales (nature du dépôt, etc...), de sorte que la surtension initiale U_0 n'est plus proprement définie et reproductible.

2°) IntriX prévoit une moins grande croissance de ρx_{moy} avec Z que ne le fait l'expérience. Les simulations excèdent les mesures aux petits Z et présentent un déficit dans le cas des éléments lourds. Les différences enregistrées aux petits Z peuvent s'interpréter, au moins en partie, par les pertes d'énergie expérimentales évoquées ci-dessus, qui diminuent le parcours des électrons dans l'échantillon. Par ailleurs, il est possible que l'expression (II.23) conduise à un parcours projeté X_0 trop grand aux basses énergies. Pour les matériaux lourds, la situation peut être rapprochée de celle rencontrée figure V.14, dans le cas de films d'or déposés sur substrat et irradiés à basse énergie ($E_0=3.5$ et 5 keV). Une augmentation de 20% du parcours X_0 conduisait alors à une meilleure description des résultats expérimentaux. La figure 1 confirme la nécessité d'augmenter X_0 aux grands Z pour les petites énergies.

Legrand a aussi effectué quelques mesures pour des tensions accélératrices inférieures à 3.8 keV et des films de cuivre déposés sur silicium (raie $\text{CuL}\alpha$, $E_s=0.93$ keV). Ses résultats concernant $\rho x_{\text{moy}}(E_0)$ sont présentés figure 2, et y sont comparés aux prédictions de IntriX. L'accord est bon, ce qui tend à montrer que IntriX reste fiable jusqu'à des énergies de l'ordre de 1.5 keV. Notons que Legrand émet des réserves sur ses résultats à $E_0=1.15$ keV ($U_0=1.24$), car les épaisseurs explorées par les électrons sont alors très faibles, ce qui rend la mesure très sensible aux inhomogénéités de l'échantillon. Cela pourrait expliquer l'écart IntriX-mesure enregistré à cette énergie. Le fait qu'à 3.8 keV le calcul tend à excéder les mesures rejoint les observations faites ci-dessus (remarque n°2).

A2. Epaisseur émissive totale.

Legrand décrit ses mesures d'épaisseurs massiques émissives totales à 3.8 keV avec un écart absolu inférieur à 5% à l'aide de la relation suivante:

$$\rho x_{99\%}(\mu\text{g}/\text{cm}^2) = 1.96 \frac{A}{Z^{0.72}} \left\{ E_0^{1.3} - E_s^{1.3} \exp[2.31(1 - U_0)] \right\} \quad (3)$$

Cette expression diffère de celles décrites à l'aide de la relation (III.15) par la présence d'une exponentielle décroissante en fonction de U_0 qui permet d'affiner la description de l'épaisseur émissive près du seuil d'ionisation. Les figures 3 a, b, c et d concernent respectivement les cas d'émissions dans Al, Cu, Ag et Au à $E_0=3.8$ keV. Nous y comparons les résultats de la formule (3) avec les prédictions de IntriX, ainsi qu'avec deux autres relations, de type (III.15), employées usuellement à basse énergie:

- L'expression de Feldman [2]:

$$\rho_{x99\%}(\mu\text{g}/\text{cm}^2) = 2.5 \frac{A}{Z^{m/2}} (E_0^m - E_s^m), \text{ avec } m = \frac{1.2}{1-0.29 \log Z} \quad (4)$$

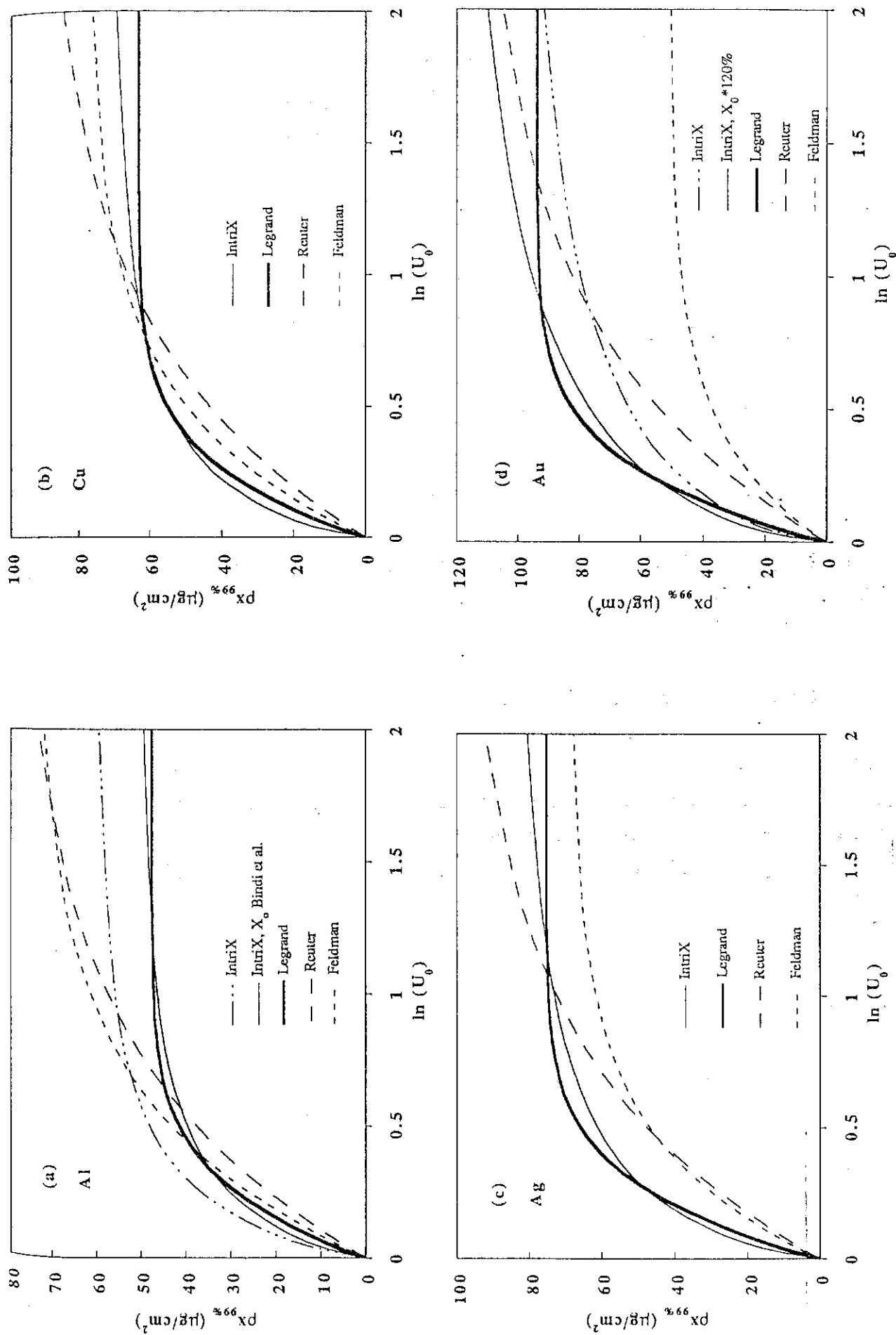
- L'expression de Reuter [3]:

$$\rho_{x99\%}(\mu\text{g}/\text{cm}^2) = 5.2 \frac{A}{Z^{0.9}} (E_0^{1.3} - E_s^{1.3}) \quad (5)$$

On constate que les expressions de Feldman et Reuter se situent systématiquement en-dessous des courbes de Legrand aux petites surtensions, et que cet écart s'aggrave quand Z augmente. Aux grandes surtensions, la relation de Reuter tend à sur-évaluer l'épaisseur émissive, alors que celle de Feldman ne fournit des résultats cohérents que pour les éléments intermédiaires (Cu, Ag).

Comparativement, l'accord entre les résultats de Legrand et nos prédictions est nettement meilleur, et ce quel que soit le matériau considéré. IntriX rend notamment bien compte de la brusque augmentation de $\rho_{x99\%}$ près du seuil d'ionisation. On retrouve cependant les tendances déjà observées pour la profondeur moyenne d'émission, à savoir que IntriX tend à sur-évaluer les données expérimentales aux petits Z , et à les sous-évaluer aux grands Z . L'emploi de la loi de parcours proposée par Bindi et al.[4] pour décrire X_0 dans Al à basse énergie semble mieux adaptée, ainsi que le montre la figure 3a. La figure 3d montre qu'il est possible de trouver un meilleur accord en augmentant de 20% le parcours projeté X_0 des électrons. Cela rejoint les observations faites aux §VB11 et §VIA1 à propos de X_0 dans le cas des éléments lourds.

La manière dont IntriX rend compte des mesures d'épaisseurs émissives totales de Legrand pour des énergies inférieures à 3.8 keV est illustrée figure 4. L'accord calcul-expérience est très bon; il est à chaque fois meilleur que celui enregistré en utilisant les formules de Reuter ou de Feldman. L'aspect excessif de la valeur de ρ_x mesurée à $E_0=1.15$ keV a déjà été discuté à la fin du paragraphe précédent.



Figures 3: Epaisseurs émissives totales à $E_0=3.8$ keV. Comparaisons entre les déterminations expérimentales de Legrand [1] et les prédictions de Intrix, de Feldman [2] et de Reuter et al.[3] pour: (a) Al, (b) Cu, (c) Ag et (d) Au.

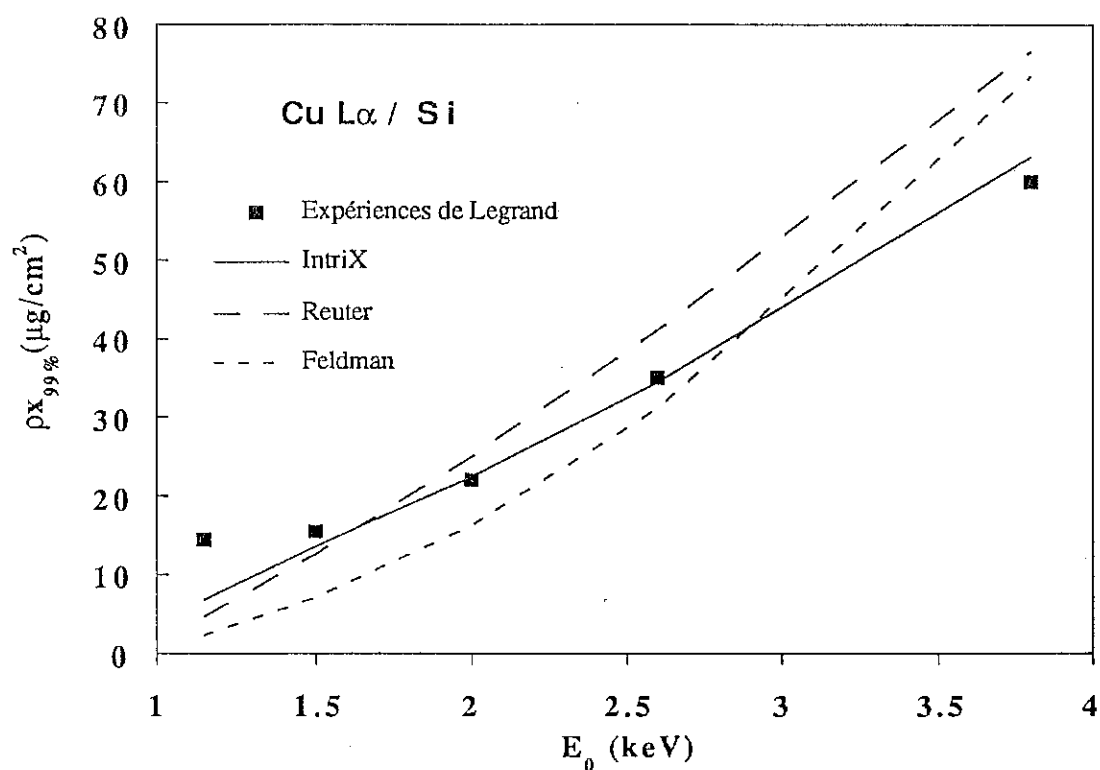


Figure 4: Epaisseur émissive totale CuL α ($E_s=0.93$ keV) dans des dépôts de cuivre sur silicium pour $1.15 \leq E_0 \leq 3.8$ keV. Comparaisons entre les déterminations expérimentales de Legrand [1] et les prédictions de Intrix, de Feldman [2] et de Reuter et al.[3] .

B. CONFRONTATION ENTRE LES PRÉDICTIONS DE INTRIX ET LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX OBTENUS AVEC IRIS.

B1. Description du dispositif IRIS.

Le spectromètre IRIS (Instrument de Recherche sur les Interfaces et Surfaces) a été réalisé dans notre laboratoire pour analyser à haute résolution les émissions X induites par des électrons d'énergie incidente bien définie et variable depuis le seuil d'ionisation jusque plusieurs fois celui-ci. Une description détaillée de l'instrument et de ses performances peut être trouvée dans la référence [5]. Une vue schématique de l'appareillage est donnée figure 5. On peut distinguer trois parties principales: la chambre de préparation et ses accessoires, la chambre source d'excitation X et le spectromètre.

Chaque chambre dispose d'un système de pompage autonome; cela permet d'effectuer simultanément la préparation et l'analyse d'échantillons différents. La pression de base est partout inférieure à $2 \cdot 10^{-10}$ mbar, sauf dans la chambre du spectromètre où elle est de $5 \cdot 10^{-8}$ mbar. L'équilibre entre la basse pression régnant dans la source et celle régnant dans le spectromètre est réalisé par pompage différentiel. Au début d'une expérience, la pression monte jusqu'à 10^{-8} mbar dans la source, du fait du bombardement électronique. La pression redescend ensuite vers sa valeur de base avec une vitesse qui dépend des conditions expérimentales (haute-tension, débit, échantillon,...).

B11. La chambre de préparation.

La chambre de préparation est destinée à préparer et traiter les échantillons *in situ*. Elle est équipée de deux creusets ou filaments permettant d'effectuer des dépôts par évaporation thermique. L'épaisseur massique évaporée est mesurée à l'aide d'une micro-balance à quartz vibrant. La géométrie du système d'évaporation et ses possibilités seront abordées plus en détail au §B2.

Le porte-échantillon permet des translations dans les trois directions de l'espace et une rotation dans le plan horizontal. On peut faire varier la température du porte-échantillon entre 150 et 1000 K.

Un canon ionique à cathode froide (0-2 keV, 0-100mA) permet le nettoyage des échantillons. Une fuite calibrée rend possible l'introduction de gaz pour les traitements de surface.

La chambre est reliée à une boîte à gants et à une chambre de stockage sous ultra-vide où peuvent être stockés trois échantillons.

Des cannes de transfert permettent de déplacer l'échantillon depuis la chambre de préparation jusqu'à la chambre source.

B12. La source d'excitation.

Le schéma de la source est donné figure 6.

Les électrons sont émis par une cathode à chauffage indirect. La surface de la cathode est constituée d'une matrice de tungstène contenant de l'oxyde de baryum. Ce composé possède des propriétés thermo-émissives importantes à des températures relativement basses ($\approx 1000^\circ\text{C}$), ce qui limite fortement la pollution de l'échantillon situé en vis-à-vis, et restreint l'élargissement thermique de la distribution énergétique des électrons à la sortie de la cathode ($kT \approx 0.3\text{eV}$). De plus, le chauffage de la cathode s'effectue indirectement par effet Joule à l'aide d'un filament de tungstène noyé dans une céramique réfractaire située sous la surface émissive. Cela évite l'élargissement énergétique du faisceau d'électrons qui se produit dans le cas des filaments cathodiques conventionnels lorsqu'on applique le potentiel de chauffage du filament.

La cathode est une pastille de 10 mm de diamètre; elle est située à environ 7 mm de la cible et détermine sur cette dernière une aire irradiée d'approximativement 1 cm^2 .

L'échantillon à analyser est relié à la terre. Une grande partie de l'énergie apportée par les électrons étant thermique, la cible est mise en place à l'aide d'un porte échantillon qui permet son refroidissement à 15°C à l'aide d'une circulation d'eau. Une tête froide permettant de refroidir la cible à 150 K est en cours d'essai.

IRIS

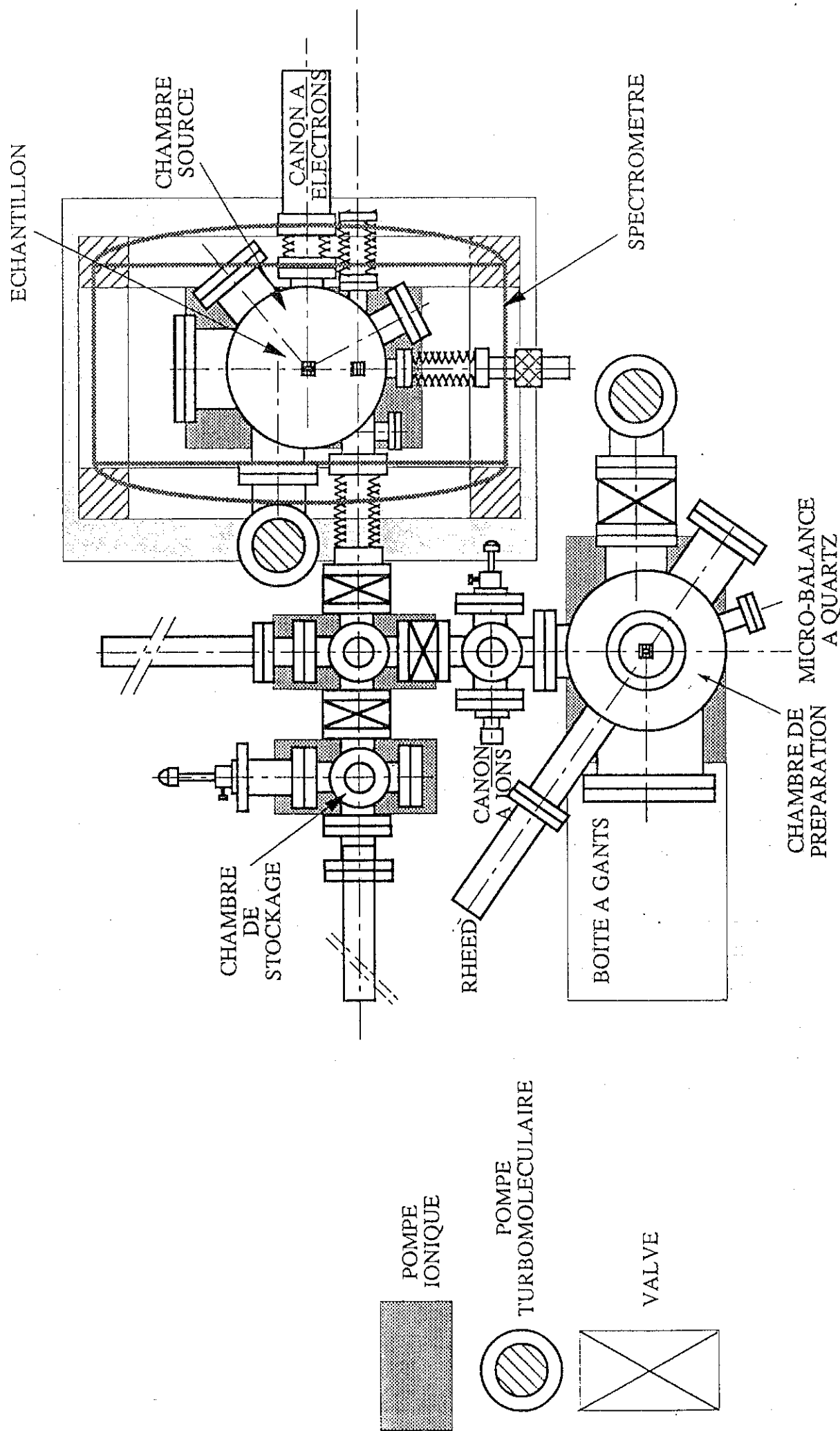


Figure 5: Vue synoptique du dispositif expérimental IRIS.

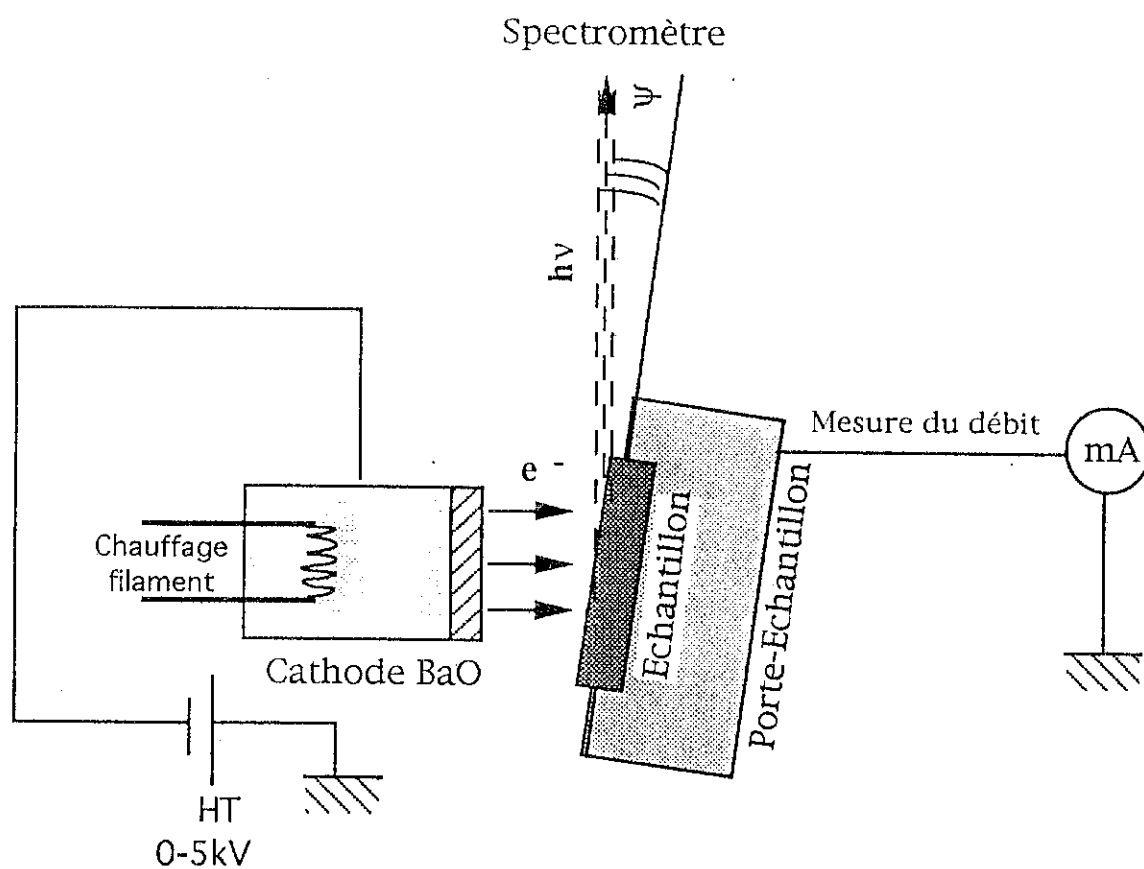


Figure 6: Schéma de la source X

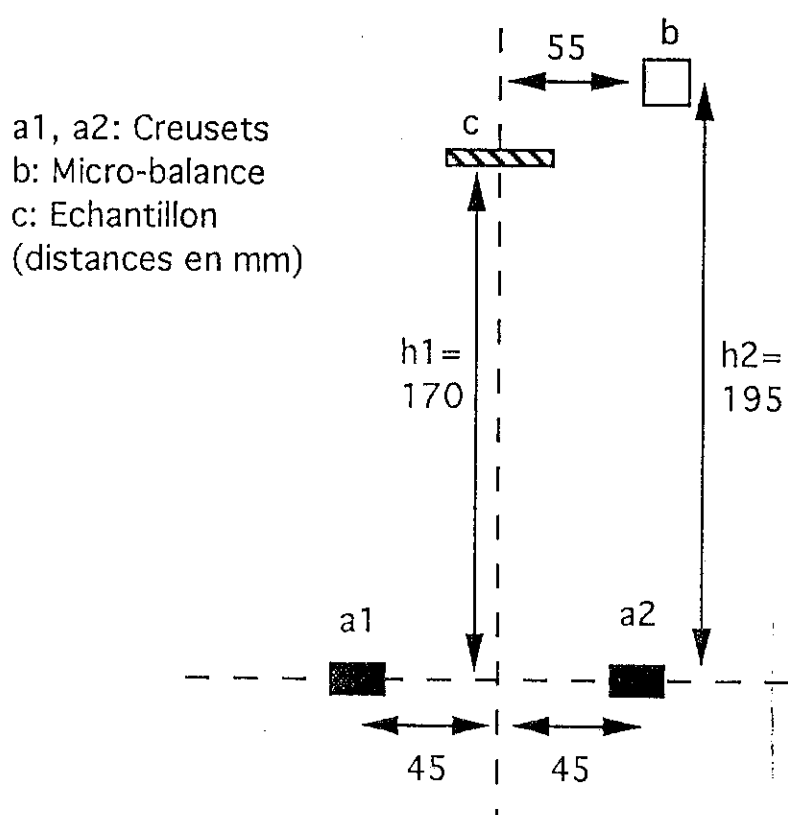


Figure 7: Schéma de la chambre de préparation

La normale à la surface de la cible peut être inclinée d'un angle β compris entre 10° et 45° par rapport à la direction du faisceau d'électrons incidents. Cette rotation permet de varier le parcours du rayonnement dans la cible et donc de réaliser, selon l'angle ψ utilisé, diverses conditions d'auto-absorption. Nous n'utiliserons pour notre part que configuration $\beta=\psi=10^\circ$, qui permet d'approcher au mieux le cas $\beta=0^\circ$ pour lequel IntriX a été développé.

Les électrons issus de la cathode peuvent être accélérés de façon à posséder une énergie cinétique comprise entre 0 et 5 keV lors de leur arrivée sur la cible. La haute tension accélératrice est stabilisée à 10^{-4} et pilotée via un convertisseur digital analogique 16 bits.

Selon la température choisie pour la cathode, celle-ci peut délivrer sur la cible un débit électronique variable de 0 à 20 mA. Afin de prendre en compte les effets d'éventuelles dérives du débit au cours du temps, celui-ci est enregistré toutes les 5 secondes. L'intensité lue est alors corrigée et ramenée à la valeur qui correspondrait à un débit électronique fixe de 10 mA.

B13. Le spectromètre et la détection des photons X.

Le spectromètre est de type Johann; il est identique dans son principe à celui décrit dans la référence [6]. Le rayonnement issu de la cible est dispersé par réflexion sélective de Bragg sur un cristal analyseur courbé cylindriquement, puis focalisé sur un cylindre (cylindre de Rowland) le long duquel se déplace le détecteur. Le centre de l'échantillon, ceux du cristal et de la fente du détecteur sont situés dans un même plan. L'angle de Bragg est compris entre 20° et 80° .

Compte tenu des paramètres de réseau des différents cristaux disponibles, ainsi que de la géométrie du spectromètre et de la plage d'énergie incidente des électrons excitateurs, l'analyse du rayonnement est possible pour des énergies de photons comprises entre 500 et 3000eV. La résolution relative atteinte est de l'ordre de 2.10^{-4} .

Le détecteur est un compteur à flux gazeux fonctionnant en régime Geiger. Le rayonnement pénètre par une fenêtre de polypropylène à haut taux de transmission. Une fente ajustable orientée perpendiculairement à la direction moyenne du rayonnement est placée devant la fenêtre. Le détecteur est constitué d'un corps cylindrique intérieur contenant le gaz {Ar(90%) + CH₄(10%)} et d'une anode coaxiale faite d'un filament de

tungstène. La pression y est de 400 mbar. Lorsque les photons entrent dans le détecteur, ils ionisent le gaz, créant un photo-électron et un ion. L'électron est accéléré vers l'anode centrale et crée des électrons secondaires, d'où une amplification du signal.

A la sortie du compteur, les charges électriques collectées sur l'anode sont transformées en impulsion de tension par un préamplificateur de charges. Les impulsions sont ensuite mises en forme et amplifiées par un amplificateur à gain réglable. Le signal passe alors dans un discriminateur d'amplitude (single channel analyser) qui permet d'atténuer le bruit électronique. Les impulsions sont comptées numériquement pendant un intervalle de temps présélectionné, puis transmises à un micro-ordinateur qui pilote l'expérience.

B2. Préparation des échantillons: films évaporés sur substrats *in situ*.

Il est possible d'apprécier la fiabilité de IntriX à basse énergie en comparant les intensités prédites aux intensités mesurées avec IRIS pour des cibles de caractéristiques connues. Cela suppose que nous ayons à notre disposition un nombre suffisant d'échantillons de référence, calibrés en épaisseur et en composition. L'appareillage IRIS est bien adapté à ce type d'études systématiques puisque les échantillons peuvent y être élaborés *in situ* par évaporation, avec contrôle simultané des dépôts par micro-balance à quartz, puis transfert jusqu'à la chambre source pour l'analyse. Le transfert s'effectue sous ultra-vide, en quelques minutes seulement.

B21. Conditions d'évaporation.

Une coupe transversale de la chambre d'évaporation est donnée sur la **figure 7**. Tous les éléments sont situés dans un même plan vertical. Les deux creusets sont disposés symétriquement par rapport à l'axe vertical de l'échantillon. Ils sont constitués de feuilles de métal réfractaire (W, Ta, ou Mo), de formes rectangulaires, légèrement incurvées en leur milieu de manière à contenir l'évaporant en fusion. Les couples creuset-évaporant sont choisis tels que la goutte de métal mouille la surface du creuset, ce qui améliore notablement le rendement de l'évaporation. La surface évaporante n'excède

jamais quelques millimètres carrés. L'échantillon est un rectangle de dimension 17×19 mm. La surface exposée de la micro-balance est un disque de 1 cm de diamètre.

Pour évaluer l'épaisseur massique effectivement déposée sur l'échantillon à partir de la mesure de la micro-balance, il nous faut tenir compte des facteurs suivants:

- Les hauteurs h_1 et h_2 de l'échantillon et de la micro-balance par rapport au plan des creusets sont différentes.

- Le décalage latéral d entre les axes verticaux des creusets et ceux des deux surfaces réceptrices varie selon les cas.

- L'émission de vapeur depuis les plans horizontaux que constituent les creusets n'est pas isotrope, mais vérifie la loi de Knudsen [7] en $\cos\Theta$, où Θ est l'angle mesuré par rapport à la normale à la surface du creuset.

Dans ces conditions l'épaisseur massique en un point de coordonnées (h, d) du plan (l'origine étant prise au centre du creuset évaporant) est reliée à la masse évaporée m par l'expression suivante [8]:

$$\rho_x = \frac{m h^2}{\pi (h^2 + d^2)^2} \quad (6)$$

D'après ce calcul, l'épaisseur massique déposée sur le substrat vaut respectivement 183% et 115% de celle déposée sur la micro-balance, selon que l'on utilise les creusets a1 ou a2.

On peut aussi évaluer avec cette formule la dispersion en épaisseur du dépôt due à la dimension latérale Δd non nulle de l'échantillon. Par différenciation de (6), on obtient:

$$\frac{\Delta \rho_x}{\rho_x} = \frac{4 d}{h^2 [1 + (d/h)^2]^2} \Delta d \approx 10\%$$

Nous négligerons dans la suite cette dispersion, d'autant plus que l'utilisation alternée que nous ferons de l'un ou l'autre creuset pour constituer les couches tendra à compenser l'asymétrie du dépôt.

Les substrats que nous avons employés sont des morceaux de galettes de silicium, ce qui permet, en principe, d'assurer une planéité optimale des dépôts. Un nettoyage préalable de la surface est opéré par trempage dans des bains d'alcool et d'acétone, sous ultra-son, durant quelques minutes.

B22. Caractéristiques des dépôts.

Des films d'aluminium ont été évaporés à partir de creuset en tungstène et des films d'argent à partir de creuset en tantale. Le couple W-Al donne des alliages à bas point de fusion, qui mènent à une détérioration assez rapide du creuset. Il a cependant été montré par Strong [9] que la contamination en W des films Al restait toujours inférieure à 0.03% en masse, de sorte qu'on peut les considérer comme purs. D'après Heavens [10], la contamination de Ag évaporé à partir de creusets Ta est encore dix fois moindre.

La morphologie des dépôts métalliques obtenus dépend fortement des interactions qui existent à l'interface film-substrat. D'une manière générale, lorsque les forces interfaciales sont inférieures aux forces de cohésion au sein du film, celui-ci tend à présenter une structure en îlots. Au contraire, si le film est fortement lié au substrat, la croissance s'effectue couche par couche, donc de manière plus homogène.

Dans notre cas, la surface du substrat est constituée de silicium oxydé. Des études expérimentales effectuées dans des conditions semblables [11] ont montré que les évaporants aisément oxydables, tels que Al ou Mn, constituent des films fortement adhésifs, alors que les métaux nobles se détachent au contraire facilement de la surface. D'après les remarques précédentes, on s'attend donc à ce que les films d'Al soient plus homogènes que ceux d'Ag. Des mesures de conductivité électrique effectuées par Boettcher et al. [12] dans le cas de films d'Al et Ag évaporés sur verre tendent à confirmer cette dernière hypothèse. Ces auteurs ont en effet montré que les films d'Al deviennent conducteurs dès que le dépôt atteint 9Å d'épaisseur, alors qu'il faut atteindre une épaisseur de 50Å pour que la continuité d'un film d'argent soit suffisante à l'établissement d'un courant. A mesure que l'épaisseur déposée croît, la conductivité tend vers celle du métal massif, ce qui indique que l'homogénéité des films s'établit.

Une technique pour augmenter l'adhérence des films, donc leur homogénéité, consiste à déposer préalablement sur le substrat de silicium une couche d'un métal très oxydable. C'est ainsi que nous avons évaporé nos films d'Al, non pas directement sur le substrat de silicium, mais sur une couche de Mn préalablement déposée sur le substrat de

silicium. Comme les interactions métal-métal à l'interface Al-Mn sont très fortes, on s'attend à ce que l'homogénéité morphologique du film d'Al soit optimale. L'épaisseur de manganèse intercalée a été choisie suffisamment grande ($\sim 1000\text{\AA}$) pour être bien homogène et pour pouvoir être considérée comme massive vis-à-vis des électrons incidents ($E_0 < 5\text{ keV}$).

B23. Etude morphologique de quelques dépôts d'argent.

Afin de se faire une idée plus précise de la morphologie de nos dépôts évaporés, nous avons préparé quelques échantillons témoins que nous avons caractérisés d'une part à l'aide d'un profilomètre mécanique ([13]), d'autre part à l'aide d'une image de microscopie électronique à balayage ([14]).

Les échantillons témoins que nous avons préparés sont des dépôts d'argent de diverses épaisseurs massiques, évaporés soit directement sur substrat de silicium, soit sur une couche de manganèse de 1000\AA d'épaisseur, elle-même déposée préalablement sur silicium.

B231. Résultats obtenus avec le profilomètre.

Les résultats portés sur les figures 8a et b sont bien représentatifs des profils obtenus dans le cas de dépôts sur silicium de films d'argent d'épaisseurs massiques faibles (figure 8a: $\rho x = 10.5\text{ }\mu\text{g/cm}^2$) et importantes (figure 8b: $\rho x = 66.2\text{ }\mu\text{g/cm}^2$). Compte tenu de la résolution latérale utilisée ($\approx 1\text{ }\mu\text{m}$), les dépôts apparaissent plans et lisses.

En comparant les mesures d'épaisseurs par le profilomètre et les mesures d'épaisseurs massiques par la micro-balance, il est possible de déduire la densité effective des dépôts: $\rho^{\text{eff}} = (\rho x)_{\mu\text{bal.}} / x_{\text{Prof.}}$

D'une manière générale, nous avons constaté que ρ^{eff} croit fortement avec $(\rho x)_{\mu\text{bal.}}$. Ainsi, la densité effective du dépôt de la figure 8a vaut:

$$\rho^{\text{eff}} = (10.5 \cdot 10^{-6}) / (183 \cdot 10^{-8}) = 5.74\text{ g/cm}^3$$

et celle de la figure 8b:

$$\rho^{\text{eff}} = (66.2 \cdot 10^{-6}) / (677 \cdot 10^{-8}) = 9.78\text{ g/cm}^3$$

Le fait que ρ_{eff} se rapproche de la densité de l'argent massif ($\rho=10.5 \text{ g/cm}^3$) à mesure que le dépôt devient plus important traduit l'homogénéisation de la couche, ce qui est conforme aux résultats de conductimétrie mentionnés plus haut (cf. §B22).

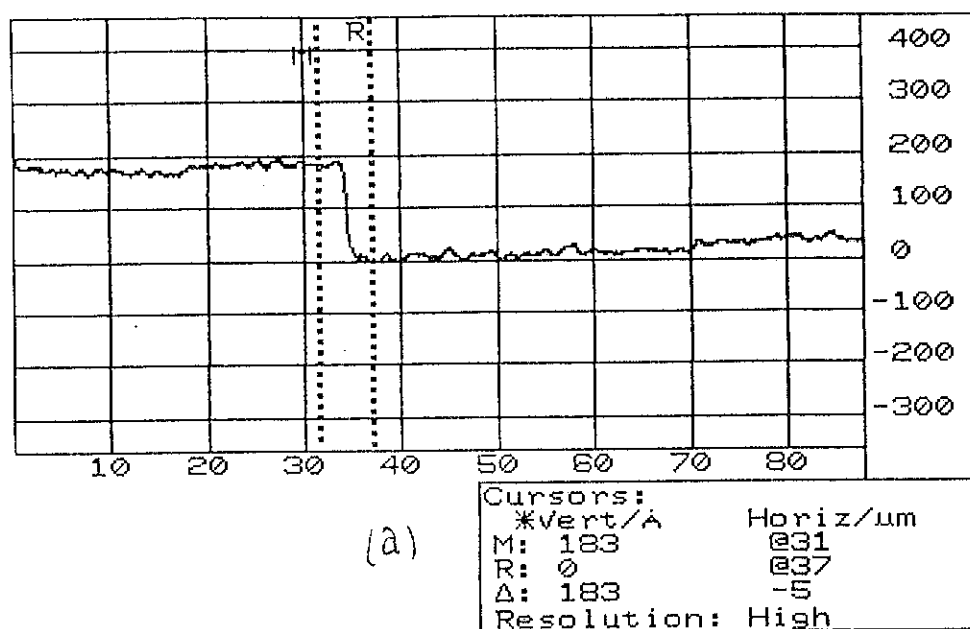
La détermination d'épaisseur pour les échantillons Ag/Mn/Si n'a pas pu être réalisée à l'aide du profilomètre car ces couches se sont avérées inrayables. Cela confirme la prévision faite au §B22 selon laquelle le manganèse forme un ciment fortement adhésif à la fois avec le substrat de silicium et avec le métal superficiel.

B232. Imagerie obtenue avec le microscope électronique à balayage.

La figure 9 montre une image, grossie 10^5 fois, obtenue par contraste d'électrons secondaires, à partir de l'échantillon Ag($10.5 \mu\text{g/cm}^2$)/Si déjà étudié figure 8a. Le dépôt d'argent (gris clair) présente une morphologie en îlots, d'une taille moyenne comprise entre 500 et 1000\AA , séparés par des canyons laissant apparaître le substrat de silicium (gris foncé). Cette structure lacunaire explique la faible densité apparente du dépôt que nous avons déduite des mesures précédentes; en effet, le profilomètre ne mesure la hauteur du film qu'aux sommets des îlots, la rugosité se manifestant à une échelle ($\approx 0.1\mu\text{m}$) plus petite que sa résolution latérale ($\approx 1\mu\text{m}$).

La figure 10a présente une image panoramique (grossie 2000 fois) d'un échantillon Ag($10.5 \mu\text{g/cm}^2$) / Mn(1000\AA) / Si. Le dépôt se présente comme une couche uniforme d'argent (gris clair) tachée par endroit de petites zones sombres d'environ $1\mu\text{m}$ de diamètre, dépourvues d'argent. L'argent déficitaire dans ces zones se retrouve, de manière plus ou moins visible, sous la forme de petits copeaux aux bords de celles-ci (points blancs). Le manganèse mis à nu dans ces zones s'est oxydé (d'après analyse par microsonde électronique), d'où leur aspect sombre dû au petit nombre d'électrons secondaires émis.

L'image de ce même échantillon, mais cette fois en bord de dépôt et avec un grossissement comparable à celui de la figure 9 (5.10^4 fois), est exposée figure 10b. Le bas de la photographie correspond au substrat de silicium (gris foncé), et le haut au dépôt Ag/Mn (gris clair). Un copeau et la zone sombre correspondante sont visibles sur la droite de la figure. La structure en îlots observée figure 9 n'apparaît plus ici, du fait de la présence de la couche de manganèse entre l'argent et le silicium. Exceptés quelques petits reliefs (points blancs sur la gauche de la figure), la surface est majoritairement lisse et



Figures 8a et b: Coupes profilométriques de dépôts d'argent évaporés sur silicium; (a), ci-dessus: $(px)_{\mu\text{-bal.}} = 10.5 \mu\text{g/cm}^2$; (b), ci-dessous: $(px)_{\mu\text{-bal.}} = 66.2 \mu\text{g/cm}^2$.

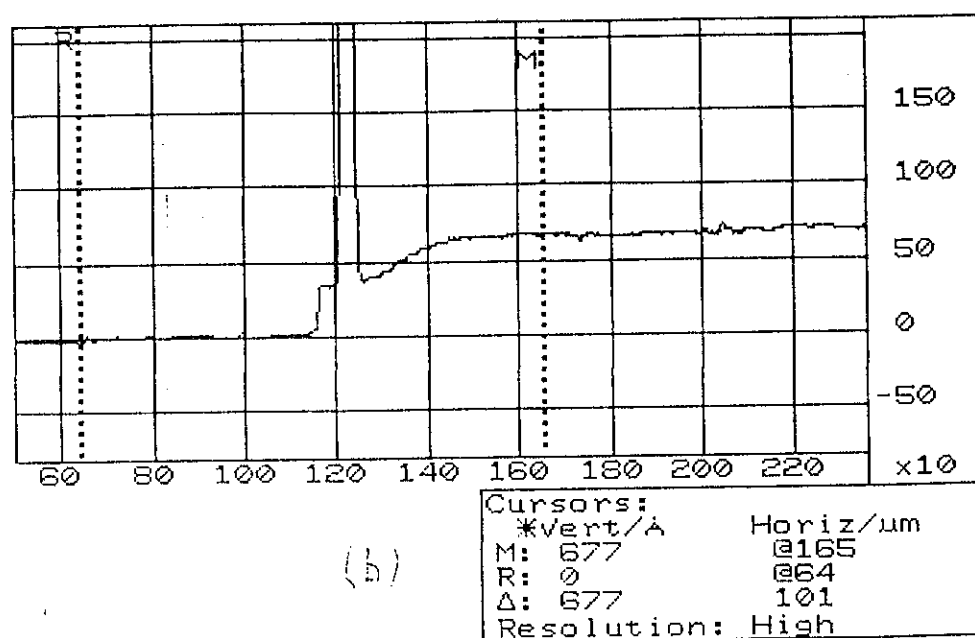


Figure 9: Morphologie de la surface d'un échantillon Ag($10.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)/Si; imagerie MEB, grossissement= 10^5 fois. Gris clair=Ag; gris foncé=Si.

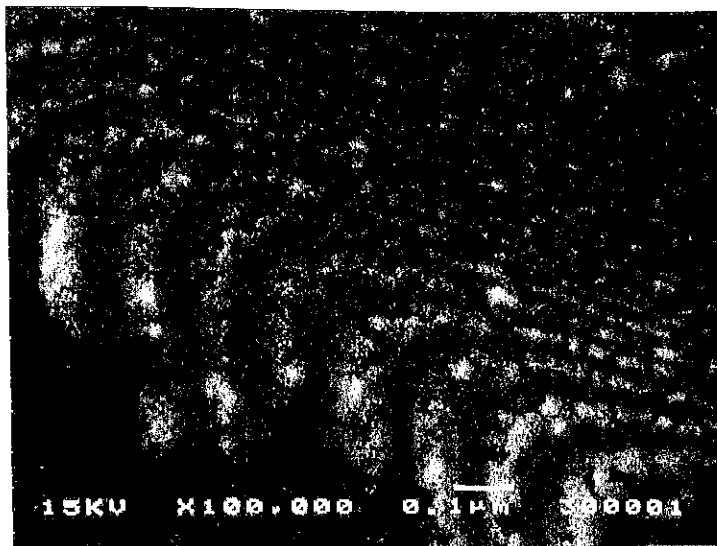


Figure 10a: Morphologie de la surface d'un échantillon Ag($10.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) /Mn(1000\AA) / Si; imagerie MEB, grossissement= 2000 fois. Points blancs=copeaux d'Ag; gris clair=film d'Ag; zones sombres=Mn oxydé.

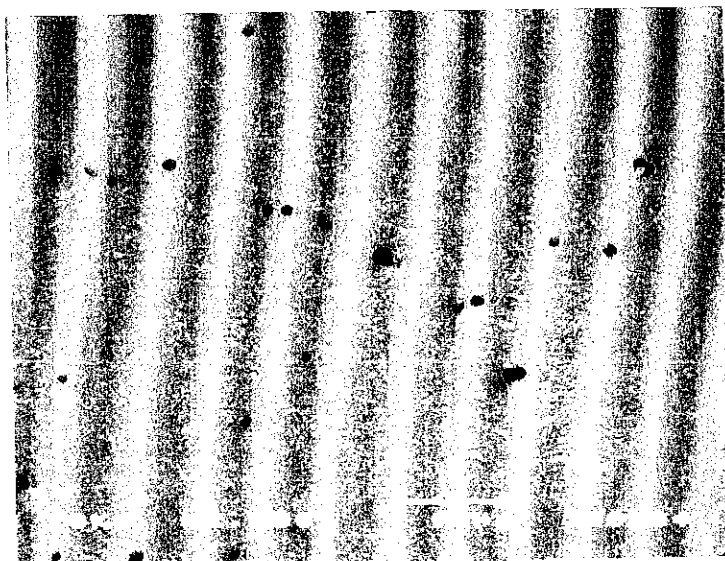
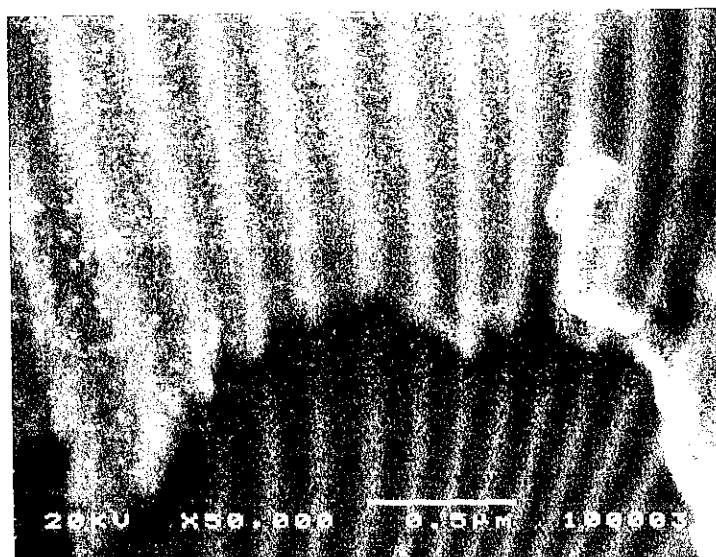


Figure 10b: Morphologie de la surface d'un échantillon Ag($10.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) / Mn (1000\AA) / Si; imagerie MEB, grossissement= 5.10^4 fois. Bas= Si; haut= Ag/Mn.



uniformément recouverte d'argent. Cela confirme l'intérêt qu'il y a à intercaler une couche de manganèse pour obtenir des dépôts homogènes.

B3. Méthodes d'acquisition et d'exploitation des données expérimentales.

B31. Prise en compte dans IntriX des spécificités du dispositif expérimental IRIS.

La spectrométrie quantitative de rayons X induits par électrons de basse énergie telle que nous l'avons mise en œuvre sur IRIS est une technique similaire à la micro-sonde électronique classique. Les conditions d'excitation en diffèrent néanmoins par:

1°) L'énergie E_0 du faisceau d'électrons et la profondeur d'analyse associée (≈ 1 à 100 nm contre $\approx 100\text{ nm}$ à $1\mu\text{m}$ en micro-sonde).

2°) La focalisation des électrons (diamètre du faisceau $\approx 1\text{cm}$ contre moins d' $1\mu\text{m}$ en micro-sonde).

3°) L'angle d'attaque des électrons ($\beta=10^\circ$ sur IRIS contre l'habituel $\beta=0^\circ$ en micro-sonde).

4°) Le mode d'accélération des électrons. En micro-sonde, l'anode du canon à électrons est située en amont de l'échantillon, ce dernier étant porté au même potentiel que l'anode. Il s'en suit que les électrons parviennent sur la cible dans un champ électrique nul. Dans IRIS au contraire, l'échantillon se confond avec l'anode, de sorte qu'un champ attractif pour les électrons règne à sa surface.

Les deux premières conditions n'introduisent pas de facteurs physiques supplémentaires.

La troisième est, en principe, restrictive, puisque IntriX est conçu à partir de lois empiriques établies pour $\beta=0^\circ$. En pratique, toutefois, une déflexion initiale de 10° par rapport à la normale ne doit pas occasionner de changements perceptibles. Cela est illustré par la **figure 11** où sont rapportées les simulations pour $\Phi(\rho x)$ obtenues par Pouchou

[15] à l'aide du modèle analytique Strata, pour différentes valeurs de β . On voit que pour $\beta=20^\circ$, la déviation par rapport au cas $\beta=0^\circ$ est faible. Pour $\beta=10^\circ$, cette déviation doit donc être de l'ordre des imprécisions.

Le quatrième point soulève par contre le problème du devenir des électrons rétrodiffusés à travers la surface de l'échantillon. En micro-sonde classique, ceux-ci s'éloignent de la cible dans un champ électrique nul et se perdent dans la chambre d'excitation. Dans IRIS, les électrons rétrodiffusés sont dans le champ accélérateur; ils décrivent des paraboles et retournent sur l'échantillon avec des distributions en énergie et en angle égales à celles avec lesquelles ils ont quitté la surface, à l'instar de balles au rebond. Cela se reproduit autant de fois que l'électron est rétrodiffusé à travers la surface, de sorte que la contribution en surface de la rétrodiffusion est au minimum le double de ce qu'elle est en micro-sonde classique. Nous ferons toutefois l'approximation de ne considérer que le premier "rebond", en faisant l'hypothèse vraisemblable que les électrons ayant rebondi plus d'une fois à la surface sont à la fois trop peu nombreux et trop peu énergétiques pour contribuer de manière significative à l'intensité. La situation se ramène alors au cas d'un échantillon irradié par deux faisceaux incidents distincts, le premier étant constitué de N_0 électrons monocinétiques d'énergie E_0 et le second de $\eta_r N_0$ électrons répartis en énergie selon la distribution $g_r(\epsilon)$. Une manière simple d'évaluer la contribution de ce deuxième faisceau consiste à le considérer comme étant lui-même monocinétique et à lui attribuer l'énergie effective E_2^{eff} calculée dans l'annexe du chapitre IV par la formule (A10). C'est cette procédure que nous emploierons dans la suite pour rendre compte des effets de rebond.

B32. Traitement des mesures de l'intensité X caractéristique.

Le domaine spectral $\Delta h\nu$ de la raie caractéristique que l'on veut étudier est d'abord balayé entièrement, en utilisant une grande surtension U_0 afin d'avoir une statistique de comptage satisfaisante. On repère ainsi les positions du spectromètre qui correspondent aux pieds ($h\nu_1, h\nu_2$) et au sommet $h\nu_0$ de la raie. Cela permet en outre de s'assurer, d'après la forme de la raie, qu'aucune émission parasite ne vient perturber la mesure de l'intensité.

La grandeur mesurée, I , est la différence entre le nombre de coups $N(h\nu_0)$ enregistré par le détecteur au sommet de la raie, et celui compté en dehors du domaine de la raie, à savoir $[N(h\nu_1)+N(h\nu_2)]/2$.

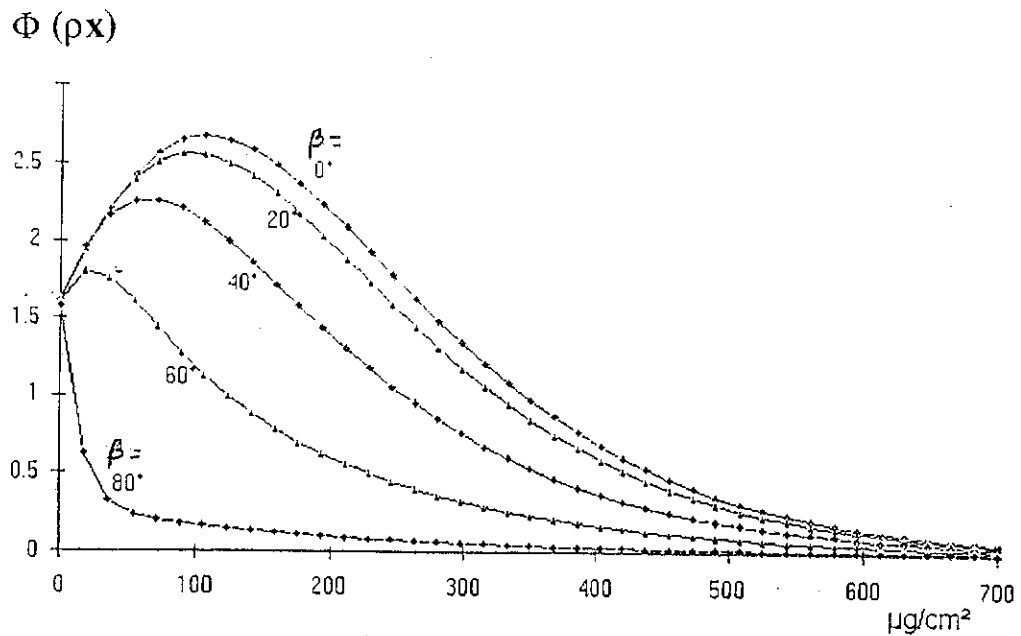


Figure 11: Influence de l'angle d'attaque β sur la forme de la fonction d'ionisation. Emission $\text{AlK}\alpha$ dans une matrice NiAl , $E_0=15 \text{ keV}$, d'après [15].

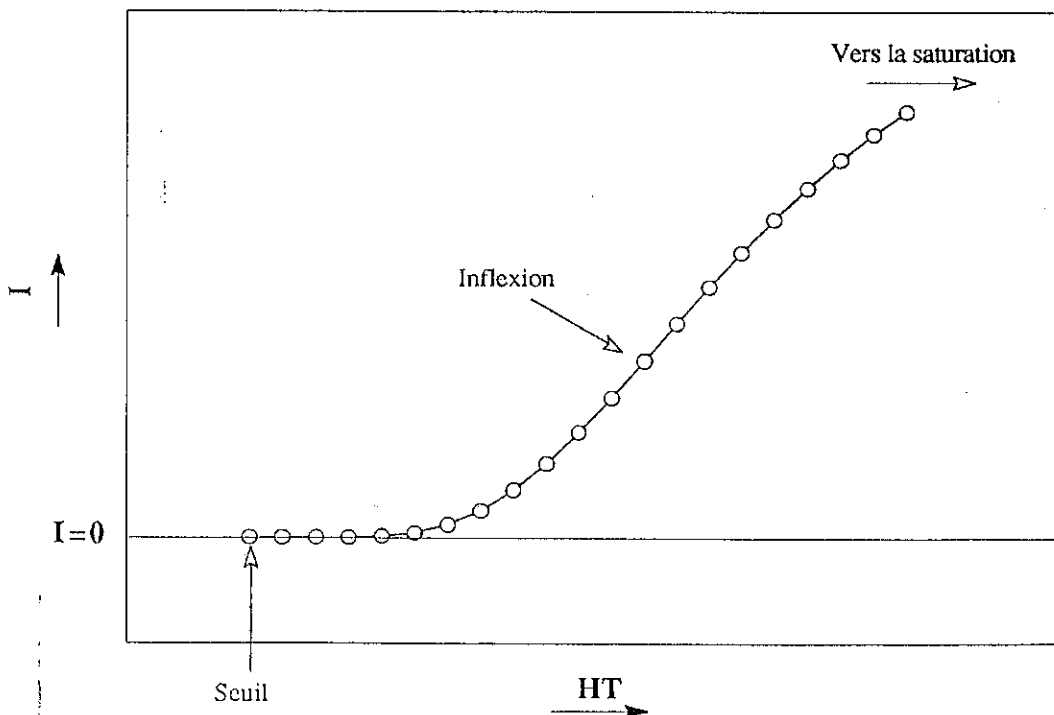


Figure 12: Courbe d'excitation type donnant l'intensité I d'une émission d'un film F en fonction de la tension d'accélération HT , dans le cas général d'un échantillon $R/F/S$, où R est un film superficiel non-émissif quelconque, et S un substrat non-émissif quelconque.

Nous exploitons nos résultats expérimentaux en les présentant de deux manières distinctes:

1°) Courbes d'excitation $I=f(HT)$ (cf.§IVD1).

A titre d'illustration, considérons le cas général d'un échantillon stratifié tel que celui qui est schématisé sur la figure IV6e. Il est constitué d'un film émissif F d'épaisseur p_x , déposé sur un substrat S, et recouvert d'un film superficiel R non émissif d'épaisseur p'_x . Nous avons représenté sur la **figure 12** une courbe d'excitation typique, que l'on obtient en mesurant l'intensité I émise par cet échantillon en fonction de la tension d'accélération $HT > E_s$. On peut interpréter le comportement de cette courbe comme suit:

- Pour les plus faibles valeurs de HT , I reste nulle car les électrons ne conservent pas assez d'énergie pour ioniser le film émissif après avoir franchi le film superficiel R.

- A partir d'une certaine tension, l'ionisation devient possible; I croît de plus en plus à mesure que HT augmente. Cela est dû à l'augmentation de la section efficace d'ionisation Q et au fait que les électrons pénètrent de plus en plus profondément dans le film émissif, ce qui accroît leur chance de produire du rayonnement caractéristique.

- Du fait de l'épaisseur limitée du film émissif et de la stabilisation de Q , l'augmentation de I s'atténue. Ce phénomène se manifeste par la présence d'un point d'inflexion sur la courbe d'excitation. Pour les plus grandes valeurs de HT , I sature et peut même diminuer du fait de la diminution de Q .

Au niveau expérimental, les diverses articulations des courbes d'excitation ne se distinguent pas toujours très nettement; c'est pourquoi il peut être intéressant d'utiliser la dérivée première de ces courbes. La **figure 13** présente la dérivée de la courbe d'excitation précédente. Nous y définissons les deux grandeurs suivantes, qui permettent de caractériser de manière simple la courbe d'excitation:

- La tension de "démarrage" HT_d , qui est l'intersection de l'axe des abscisses avec la tangente à la dérivée en son premier point d'inflexion. HT_d permet de caractériser la tension d'accélération qu'il faut appliquer pour commencer à ioniser le film émissif. De par sa définition, cette grandeur dépend essentiellement de la transmission des électrons dans le matériau superficiel d'épaisseur p'_x ; elle est quasiment indépendante d'autres facteurs tels que p_x , Q , η_r , $\langle dy/dx \rangle_i$, etc... Connaître la valeur de HT_d constitue donc une information intéressante pour caractériser le matériau superficiel.

- La tension d'inflexion HT_i , qui est repérée par le sommet de la courbe dérivée. HT_i indique la saturation. Plus le film émissif est épais, plus la saturation se produit tard et plus la valeur de HT_i est grande; cette valeur est caractéristique de l'épaisseur massique ρx du film émissif, tous les autres paramètres étant par ailleurs fixés.

2°) Rapport $K = I/I_{\text{Standard}}$ (cf. §IVD2).

Pour une tension d'accélération donnée, l'intensité émise par un échantillon e à caractériser est rapportée à celle émise par un échantillon standard s de caractéristiques connues. La méthodologie employée pour remonter aux caractéristiques de e est identiques à celle utilisée au chapitre V.

B33. Traitement de l'effet des émissions satellites.

Nous serons amenés, au cours de nos expériences, à utiliser des raies caractéristiques de la série L. Or ces raies sont perturbées par la présence d'émissions satellites Coster-Kronig. Comme nous l'avons vu au §IIIA313, on s'attend à ce que ces satellites affectent l'interprétation des résultats expérimentaux surtout lorsque HT est proche des seuils d'ionisation des sous-couches L.

La **figure 14** montre de manière schématique la façon dont ces raies satellites, qui sont situées vers les grandes énergies de la distribution spectrale, peuvent influencer sur la mesure de l'intensité au sommet de la raie. En règle générale la position des pics satellites n'est pas connue, ce qui interdit de pouvoir en tenir compte de manière rigoureuse dans les calculs. On voit d'après la figure que leur influence sur la mesure de I au sommet de la raie est d'autant plus forte que les satellites sont plus proches du sommet. Par extension, on peut considérer la situation extrême (non réaliste) où tous les satellites sont centrés sur le pic principal. Dans ce cas, l'intensité au sommet est proportionnelle à l'intensité totale et on peut la calculer directement en utilisant la section efficace d'ionisation donnée par l'équation (III.8):

$$Q_T = Q(U_{L_3}) + Q(U_{L_2}) f_{3 \rightarrow 2} + Q(U_{L_1}) f_{3 \rightarrow 1} \quad (7)$$

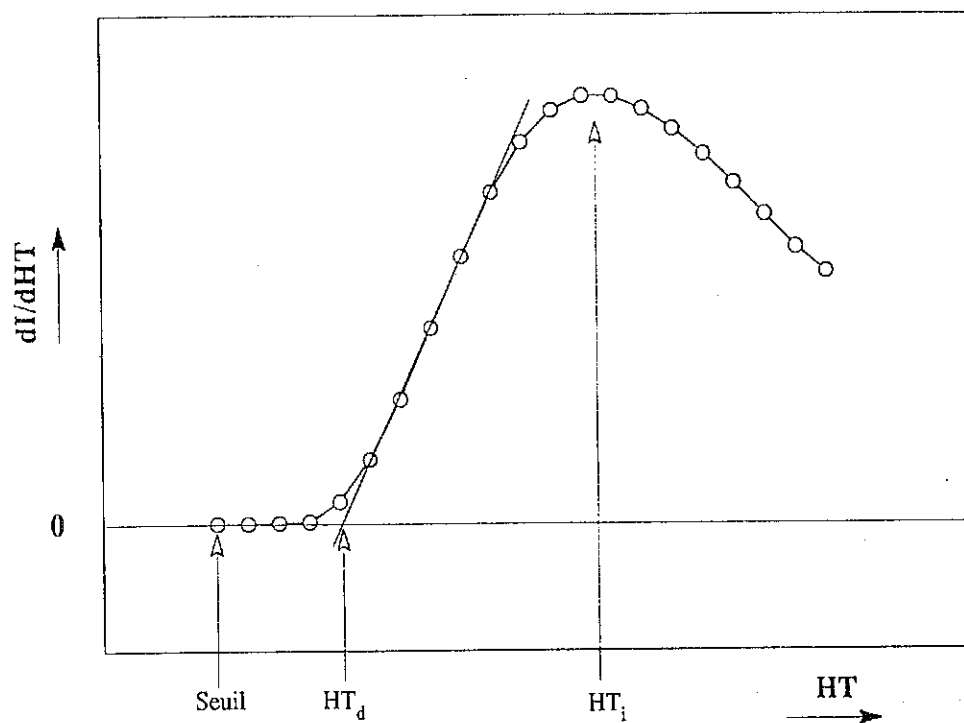


Figure 13: Dérivée première d'une courbe d'excitation type; définition des tensions de démarrage HT_d et d'inflexion HT_i .

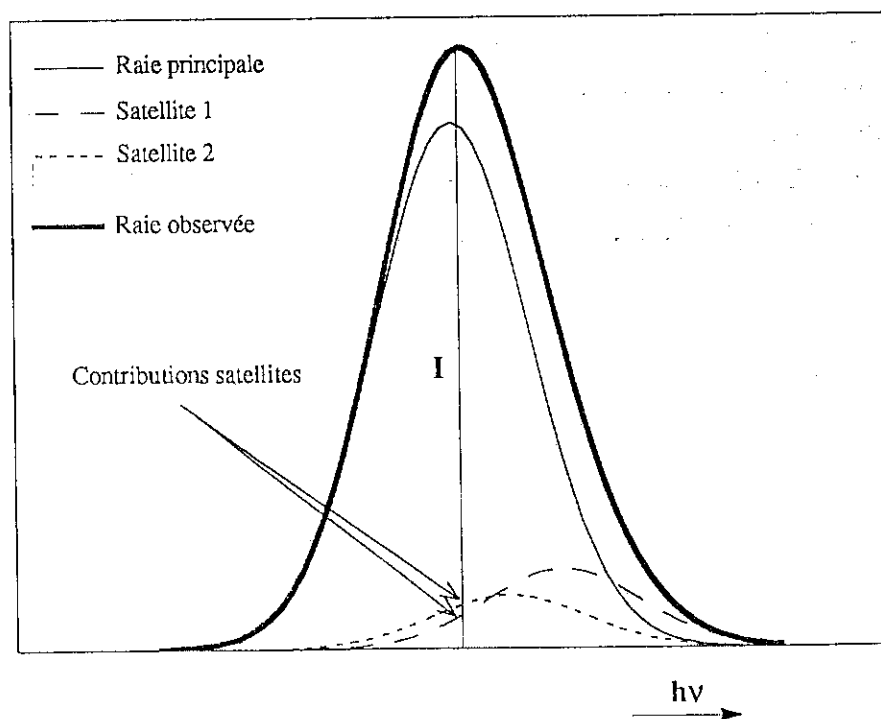


Figure 14: Illustration de l'influence des satellites sur la mesure de l'intensité au sommet de la raie.

L'erreur que l'on fait en négligeant les satellites est donc toujours inférieure à la différence entre les résultats obtenus en prenant $Q=Q(U_{L3})$ et ceux obtenus avec $Q=Q_T$. Cette différence représente une "erreur maximale"; si celle-ci reste négligeable, on peut négliger la présence des satellites.

B4. Application de IntriX à l'étude d'échantillons nanométriques stratifiés.

B41. Résultats pour le système Al/Mn/Si.

Deux séries d'échantillons ont été élaborées; chacune est constituée de dépôts successifs d'aluminium, évaporés sur un substrat Mn($\sim 1000\text{\AA}$)/Si. Après chaque dépôt, l'échantillon est amené dans la chambre source et l'intensité I de la raie $AlK\alpha$ est mesurée pour des tensions accélératrices HT comprises entre le seuil ($E_s=1.56\text{kV}$) et 4.8kV , avec un pas en tension ΔHT .

Une première série de courbes d'excitation $I(HT)$ a été collectée avec un pas $\Delta HT=50\text{V}$ (expérience n°1), à partir de trois dépôts successifs correspondant à des épaisseurs déposées p_x de 1.72 , 3.41 , et $5.05\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Une deuxième série de dépôts ($1.0 \leq p_x \leq 81.9\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$) a été effectuée sur un autre substrat. Ces dépôts ont été utilisés pour deux séries de mesures distinctes. Dans un premier temps, l'émission du dépôt est mesurée sur tout l'intervalle de tensions accélératrices, avec un pas $\Delta HT=100\text{V}$ (expérience n°2). Cela permet, entre autre, de repérer la position approximative du point d'inflexion de la courbe d'excitation. La zone entourant le point d'inflexion est ensuite analysée plus précisément avec un pas $\Delta HT=20\text{V}$ (expérience n°3).

A titre d'illustration, des courbes d'excitation collectées lors de l'expérience n°2 sont présentées sur la **figure 15** (points) pour diverses épaisseurs de dépôt. Ces courbes d'excitation ont des formes comparables à celles rencontrées à plus hautes énergies (voir figure V.12). Elles tendent à saturer vers les grandes tensions, et ce d'autant plus rapidement que l'épaisseur émissive est plus faible.

Nous avons également reporté sur cette figure les courbes d'excitation simulées avec IntriX, pour des épaisseurs massiques comparables à celles indiquées par la micro-balance. Conformément aux remarques faites au §A2 pour les cibles d'Al à basse énergie, nous avons calculé X_0 en utilisant la loi de parcours proposée par Bindi et al.[4]. Les intensités calculées ont été ajustées sur les valeurs expérimentales en égalant les résultats à 3.5 kV pour la couche la plus épaisse. La description proposée par IntriX reproduit correctement aussi bien les formes de chaque courbe expérimentale que les proportions entre les différentes courbes.

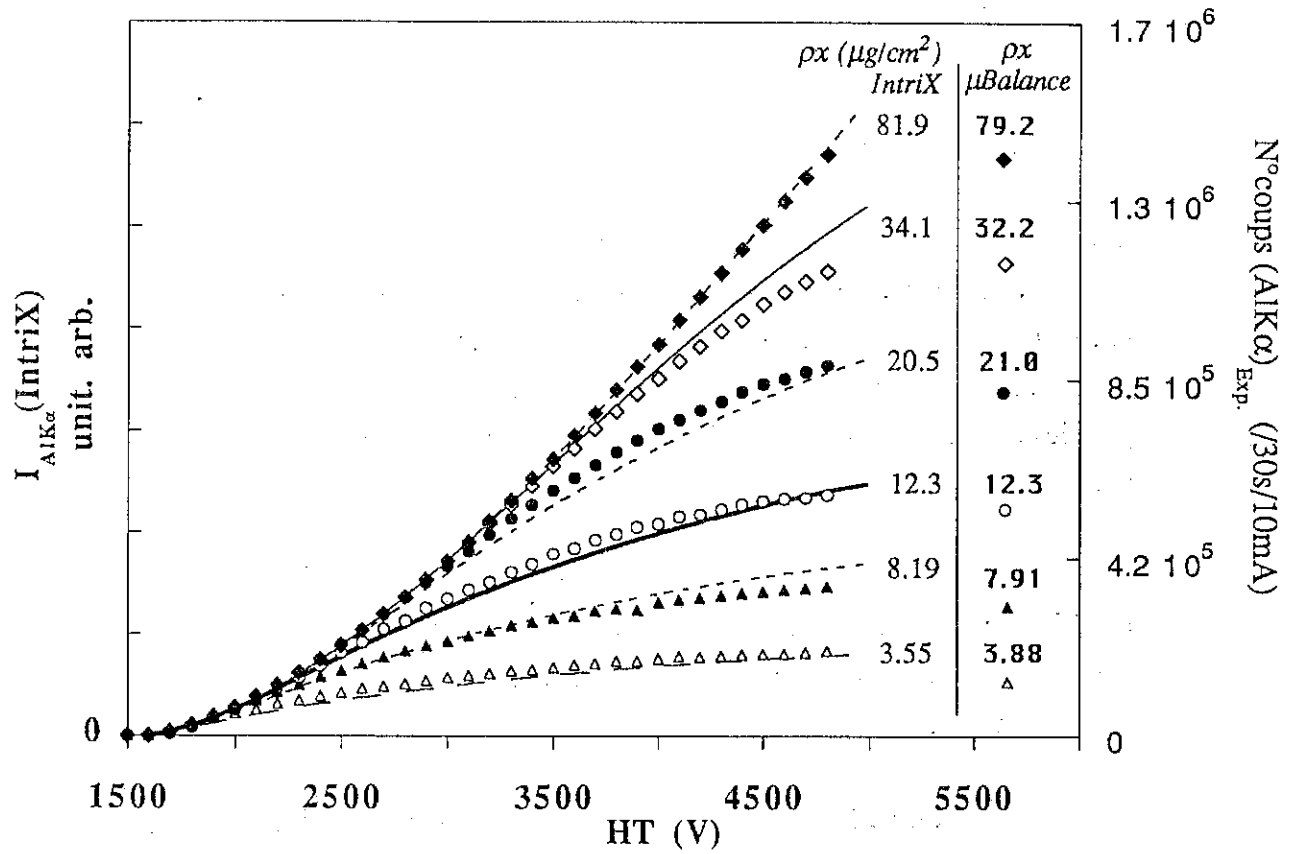
Nous restituons sur les **figures 16 a et b** les contributions des différentes catégories d'électrons à l'intensité simulée, dans le cas d'un film mince (figure 16a, $\rho_x=12.3\mu\text{g}/\text{cm}^2$), et dans le cas d'un film épais (figure 16b, $\rho_x=81.9\mu\text{g}/\text{cm}^2$). L'examen de la figure 16a montre que, même si la transmission reste prépondérante, l'ordre 2 peut contribuer jusqu'au quart de l'intensité aux plus grandes surtensions, du fait du numéro atomique relativement élevé du substrat ($Z_{\text{Mn}}=25$). L'ordre 3 reste par contre sans réelle conséquence, car le film d'Al est très peu rétrodiffusant. Enfin, on peut relever, dans la région proche de la surface, la part active prise par les électrons qui pénètrent la cible une seconde fois. Les importances relatives de ces diverses contributions sont modifiées aux grandes épaisseurs (cf figure 16b), la prépondérance de l'ordre 1 étant alors encore plus marquée.

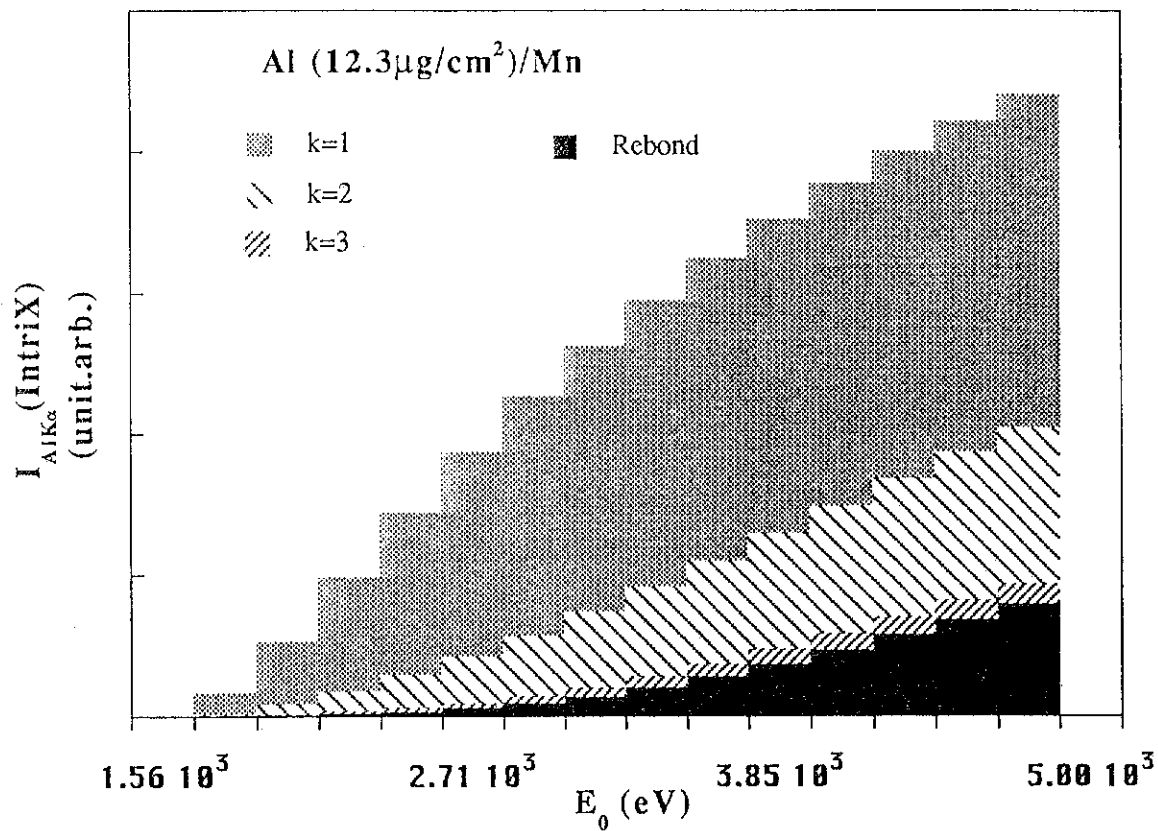
Nous avons porté **figure 17** les dérivées premières des courbes d'excitation expérimentales de la figure 15 (expérience n°2). On constate que HT_i croît nettement avec l'épaisseur. Pour les deux dépôts les plus épais, les dérivées sont quasiment identiques, ce qui signifie que ces échantillons peuvent être considérés comme des massifs.

Sur la **figure 18** nous comparons nos valeurs expérimentales de HT_i aux valeurs obtenues avec IntriX en utilisant soit la section efficace d'ionisation proposée par Casnati et al.[16], soit celle proposée par Moores et al.[17] pour décrire l'ionisation près du seuil (voir §III A311). Le choix de la première de ces sections efficaces semble bien adapté pour rendre compte des résultats expérimentaux concernant les films les plus épais ($\rho_x > 10\mu\text{g}/\text{cm}^2$), c'est-à-dire les films pour lesquels la surtension d'inflexion $U_i = HT_i/E_s$ est relativement grande ($U_i > 1.5$). Les épaisseurs prédites par IntriX ne diffèrent pas alors de plus de 20% par rapport aux mesures. En-deçà de ces épaisseurs par contre, il semble nécessaire d'utiliser des expressions de $Q(U)$ qui soient plus réalistes près du seuil, telle celle de Moores et al. (voir figure 18), pour retrouver une description correcte de HT_i .

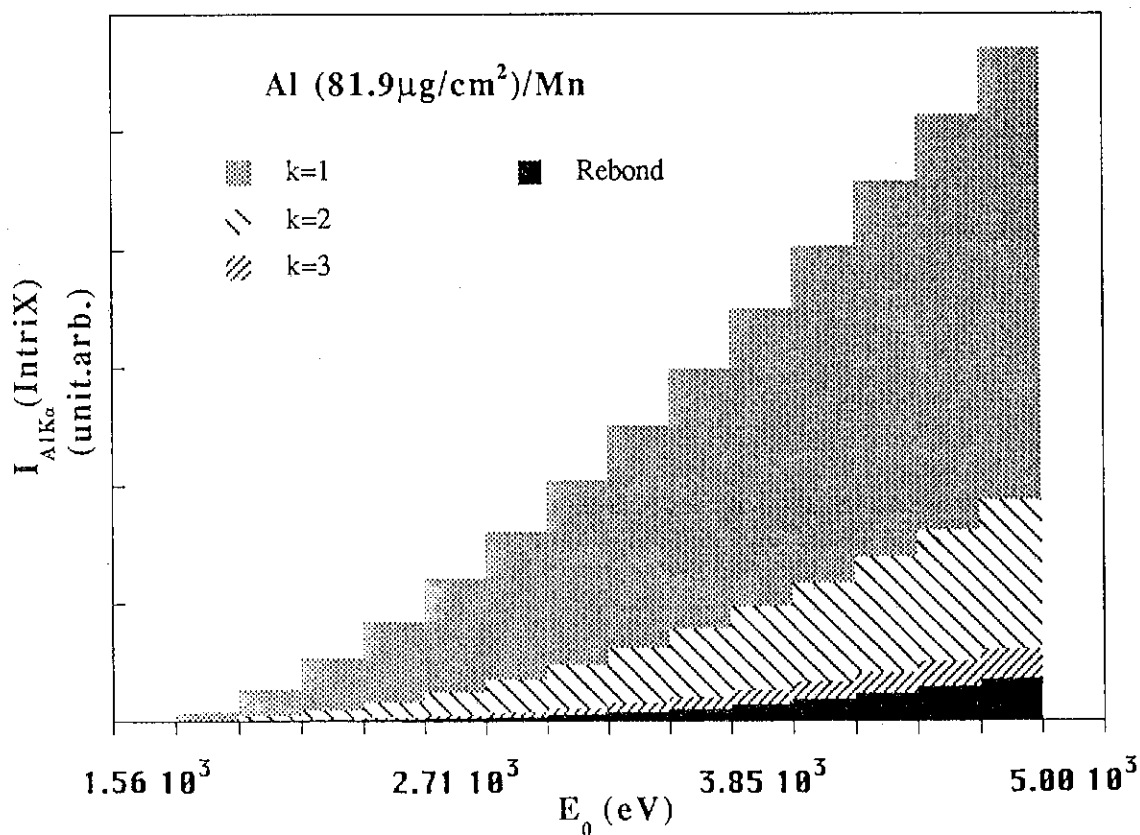
Figure 15:

Systèmes Al(ρx)/Mn/Si; courbes d'excitation
Al K α expérimentales et calculées.





Figures 16: Détail des contributions des différents ordres d'interaction électrons-matière à la courbe d'excitation AlK α pour le système Al(ρx)/Mn. (a), ci-dessus: (ρx) $_{\text{bal.}}$ = $12.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$; (b), ci-dessous: (ρx) $_{\text{bal.}}$ = $81.9 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.



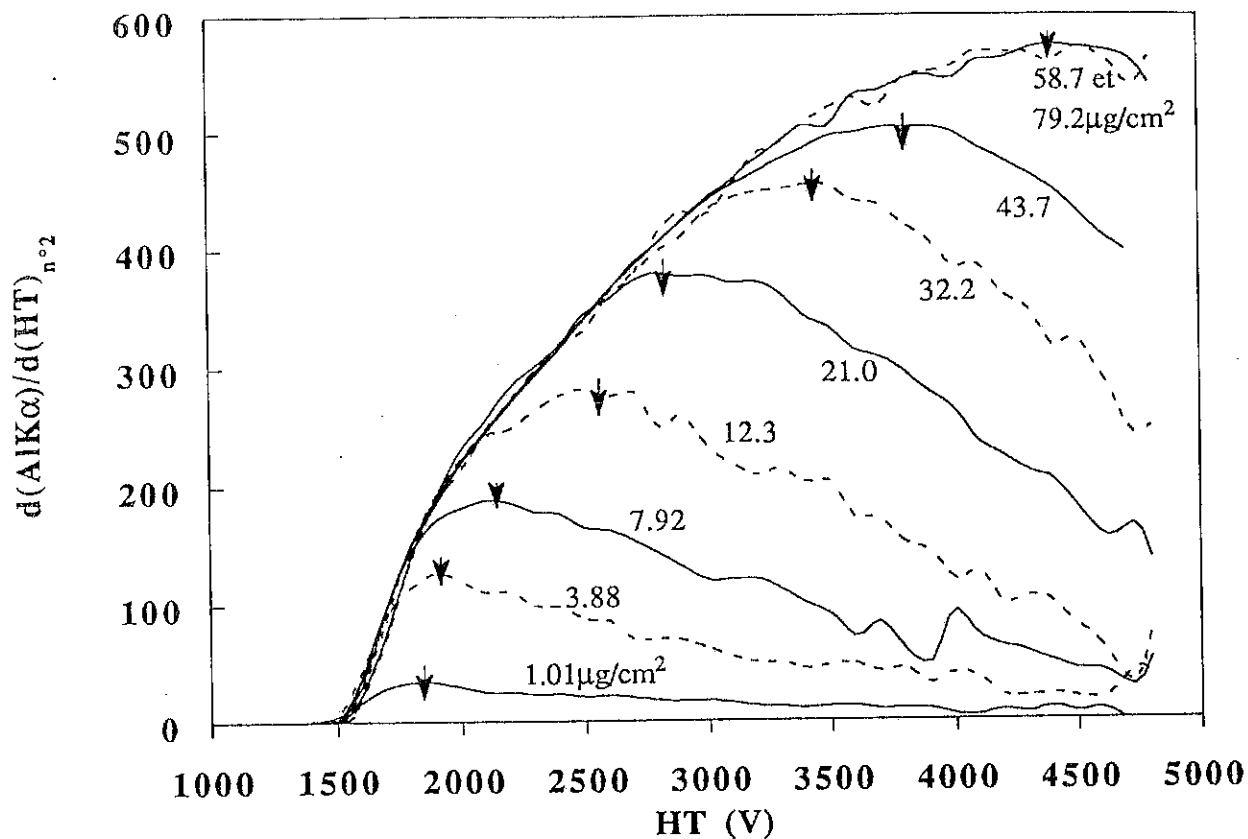


Figure 17: Dérivées premières des courbes d'excitation de la figure 15.

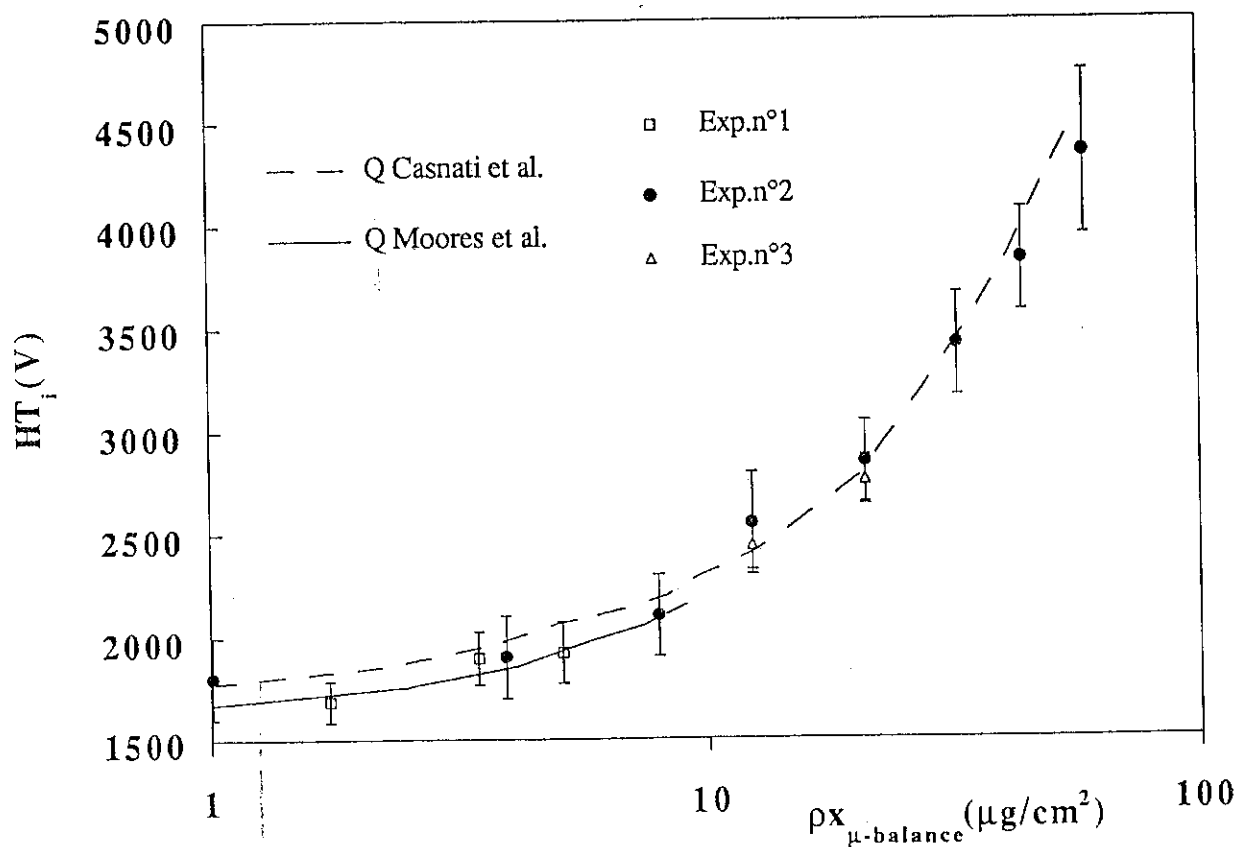


Figure 18: Systèmes Al(ρx)/Mn, raie AlK α . Comparaison des valeurs de HT_i expérimentales et calculées avec IntriX en utilisant différentes sections efficaces d'ionisation Q.

La figure 19 montre qu'il est aussi possible de remonter de manière fiable (avec moins de 20% d'erreur) aux épaisseurs massiques déposées, par l'intermédiaire du rapport $K=I(px)/I(\text{massif})$. La validité de IntriX est cette fois établie pour des épaisseurs faibles ($px \approx 1.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \approx 40 \text{\AA}$), et des surtensions initiales telles que $1.6 \leq U_0 \leq 3.6$. Cette figure prolonge donc en-deçà de 5 keV la figure V.17 qui avait été établie pour des conditions (Z, E_0) similaires.

B42. Cas du système Ag/Si.

Nous étudions l'émission $\text{AgL}\alpha$ excitée dans des dépôts d'argent évaporés sur un substrat de silicium. Le seuil d'excitation de cette raie est $E_{sL3}=3.351 \text{ keV}$; l'énergie excitatrice maximale applicable sur IRIS étant $E_0=5 \text{ keV}$, cette étude s'effectue à des surtensions très faibles ($1 \leq U_0 \leq 1.49$). En conséquence, d'après ce que nous avons vu au §IIIA313, on s'attend à ce que des transitions Coster-Kronig influencent nos mesures de manière significative. Les seuils d'ionisation des sous-niveaux L_1 et L_2 impliqués dans ces transitions valent respectivement $E_{sL1}=3.806 \text{ keV}$ et $E_{sL2}=3.524 \text{ keV}$.

La figure 20 montre des résultats que nous avons obtenus en mode dispersif, pour un échantillon d'argent massif, dans le domaine spectral de la raie $L\alpha$ de l'argent. Le spectre représenté par une courbe continue correspond à une énergie d'excitation $E_0=3.5 \text{ keV}$, c'est-à-dire inférieure aux énergies E_{sL1} et E_{sL2} nécessaires pour exciter les satellites. Le spectre représenté par des points correspond à $E_0=5.0 \text{ keV}$; les deux émissions satellites sont alors excitées. Le pic le moins intense est associé à la raie $\text{AgL}\alpha_2$ (sommet à 2978.5 eV), et le plus intense à la raie $\text{AgL}\alpha_1$ (sommet à 2984.5 eV). On constate que la largeur du pic $L\alpha_1$ du côté des grandes énergies est plus grande à 5 keV qu'à 3.5 keV . Cet élargissement met en évidence la contribution de satellites Coster-Kronig, qui sont situés vers les grandes énergies de la raie principale (M_5-L_3); cette dernière est représentée par le spectre à 3.5 keV .

Nous avons réalisé quatre dépôts Ag/Si, correspondant à des épaisseurs massiques d'argent évaporées $(px)_{\mu\text{-bal.}} = 8.61, 15.1, 27.9 \text{ et } 41.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Les courbes d'excitation expérimentales $I_{\text{AgL}\alpha}=f(HT, px)$ que nous avons obtenues sont présentées figure 21. Il ne nous a pas été possible de reproduire de manière satisfaisante ces courbes d'excitation avec IntriX. Le désaccord auquel nous aboutissons est bien illustré par la figure 22, où nous avons reporté les tensions d'inflexion HT_i expérimentales (points sur la figure) et calculées (courbes continue et tiretée) en fonction de l'épaisseur massique des dépôts. Les valeurs de HT_i simulées avec IntriX ont été calculées avec et

sans la correction Coster-Kronig (respectivement: courbes tirée et continue sur la figure). On voit que, pour les quatre échantillons considérés, l'inflexion des courbes d'excitation se produit à des tensions accélératrices nettement plus élevées que ce qui est attendu avec IntriX et que l'écart observé ne peut pas être attribué à la seule présence de satellites.

Le fait que les valeurs expérimentales de HT_i soient supérieures aux valeurs calculées, combiné au fait que HT_i est une fonction croissante de l'épaisseur des films émissifs, laisse supposer que l'épaisseur d'argent effectivement vue par les électrons est supérieure à celle indiquée par la micro-balance. Cette hypothèse est cohérente avec les observations faites au §B23 en ce qui concerne la formation d'îlots d'argent à la surface du silicium; en effet, pour une masse d'argent donnée, à une structure en îlots correspond une surface irradiée plus faible, mais une épaisseur moyenne plus importante que pour un film uniforme.

Cette étude montre l'intérêt qu'il y a à établir les courbes d'excitation expérimentales des échantillons que l'on veut étudier; cela peut en effet permettre, en préalable à toute autre analyse, de vérifier, avec l'aide d'IntriX, si l'échantillon a une morphologie adaptée à l'interprétation quantitative que l'on veut faire.

B43. Caractérisation d'échantillons composés Fe/Fe_cCo_{1-c}/Fe/Si.

L'étude de ces échantillons modèles est effectuée dans le cadre du groupement de recherches (GDR) intitulé "Caractérisation des interfaces dans les multimatériaux" [18]. L'un des axes de recherches de ce groupement est la mise en œuvre de techniques de profilométrie en concentration des espèces présentes aux interfaces solide-solide. Lorsque ces interfaces sont situés à des profondeurs de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, ou moins, l'émission X induite par électrons de basse énergie peut devenir une méthode de caractérisation bien appropriée, à condition toutefois de disposer d'un programme d'interprétation adapté. L'objet de ce paragraphe est de voir dans quelle mesure IntriX est capable de remplir cette fonction. Dans ce but, nous comparons nos résultats à ceux obtenus au sein du GDR, pour des échantillons comparables aux nôtres, par d'autres techniques d'analyse, telles la sonde de Castaing [19] (programme Strata, $15 \leq E_0 \leq 25$ keV) et la spectroscopie Rutherford (RBS)[20,21,22].

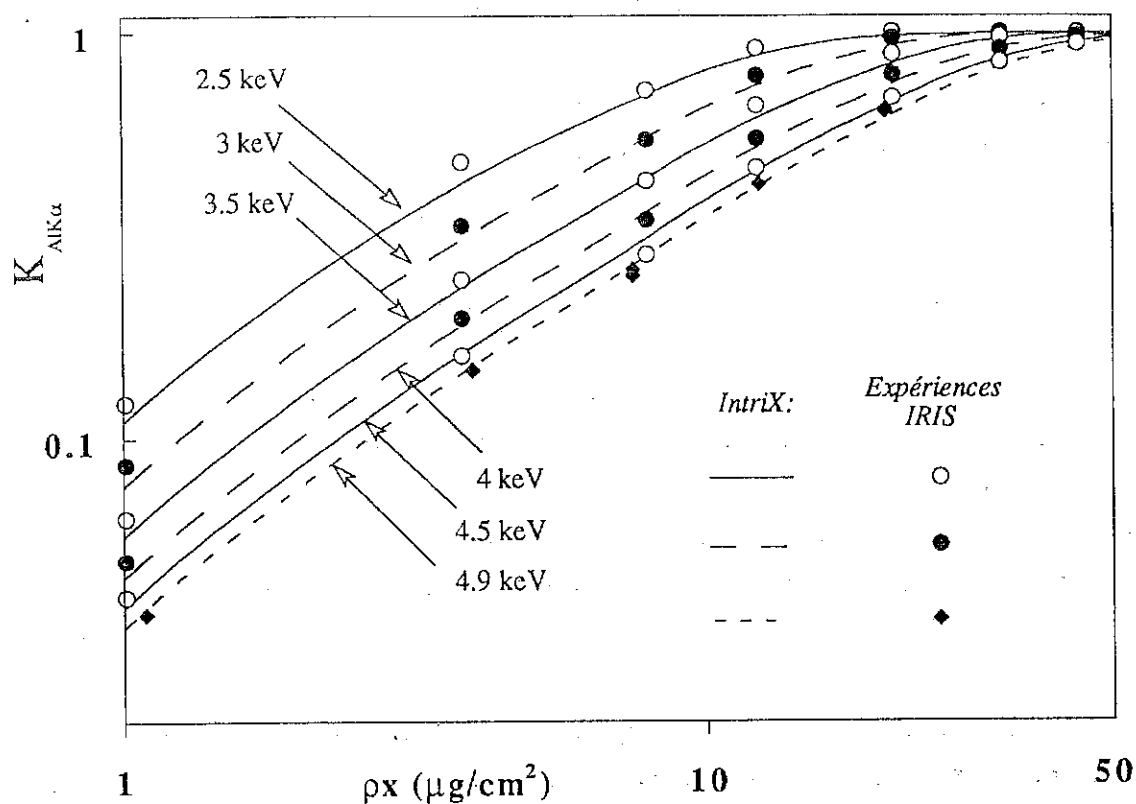


Figure 19: Systèmes Al(ρx)/Mn, raie AlK α . Comparaison des valeurs de K expérimentales et calculées avec IntriX pour diverses énergies incidentes E_0 des électrons.

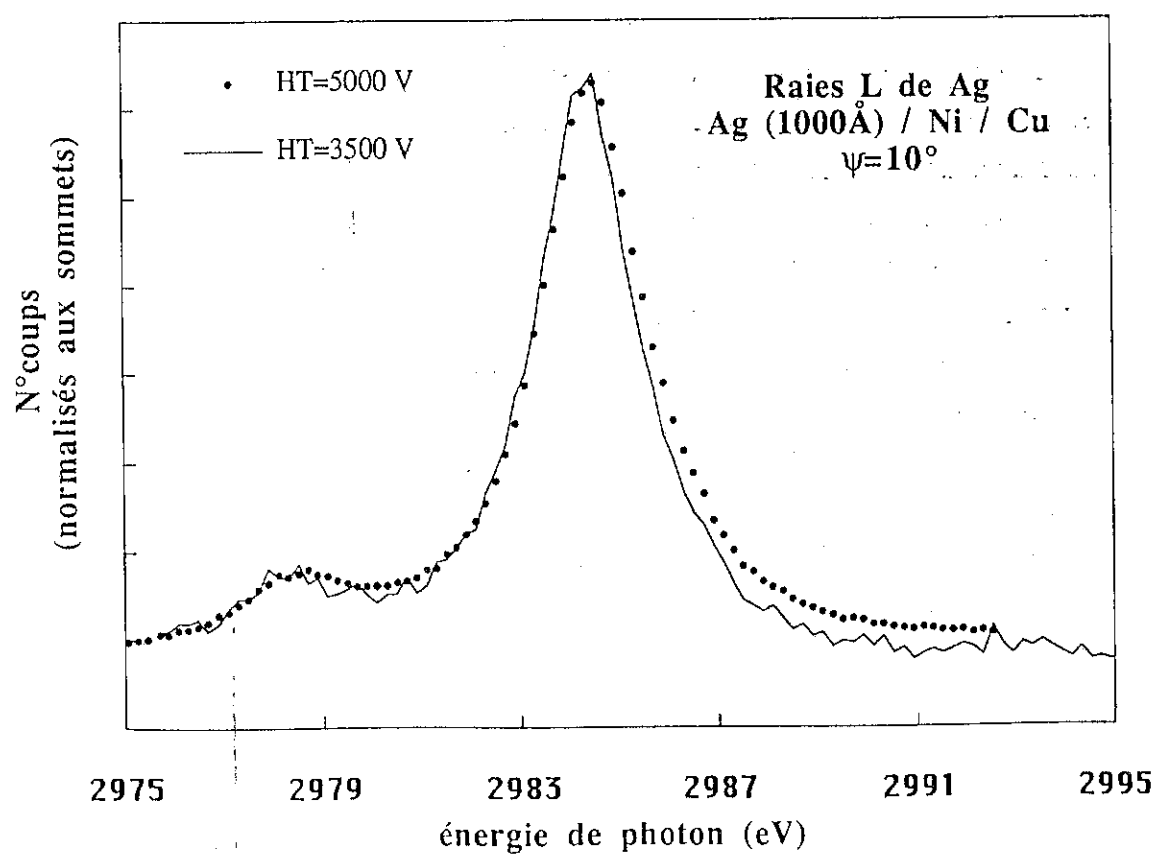


Figure 20: Mise en évidence de la présence de satellites dans le domaine spectral de AgL α .

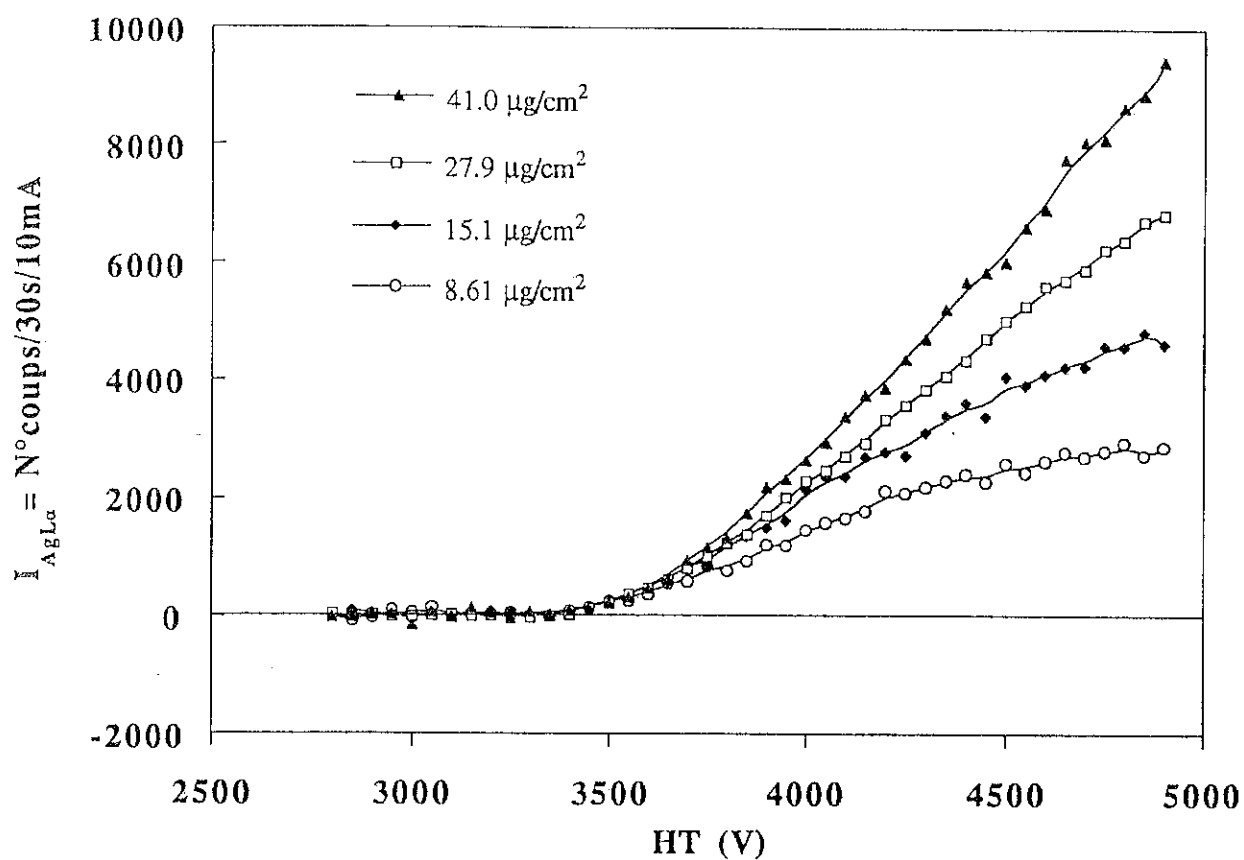


Figure 21: Courbes d'excitation pour les systèmes $\text{Ag}(\rho x)/\text{Si}$, raie $\text{AgL}\alpha$ ($E_s=3.351 \text{ keV}$).

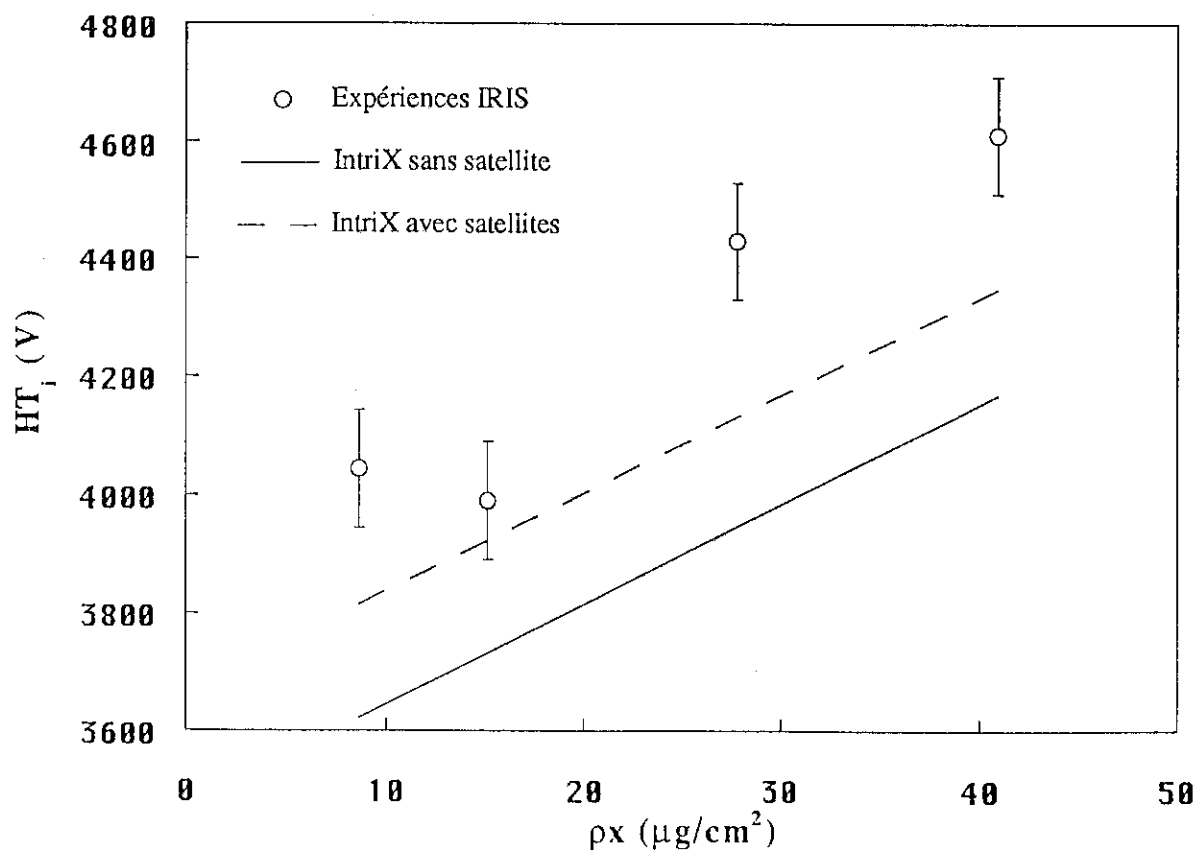


Figure 22: Tensions d'inflexion expérimentales et calculées avec IntriX pour les systèmes $\text{Ag}(\rho x)/\text{Si}$.

Les échantillons ont été élaborés au Laboratoire de Magnétisme et Matériaux Magnétiques du CNRS [19]. La désignation et les caractéristiques nominales (épaisseurs et compositions) des quatre échantillons modèles utilisés sont données ci-dessous. Les couches ont été déposées par pulvérisation cathodique sur des substrats de silicium.

Echantillon	Caractéristiques nominales
3C	Fe(2000Å)/Si
6A	Co(2000Å)/Si
9B	Fe(300Å)/Co(500Å)/Fe(1000Å)/Si
17C	Fe(300Å)/Fe _{0.22} Co _{0.78} (500Å)/Fe(1000Å)/Si

Les épaisseurs nominales sont déterminées en supposant que les vitesses de dépôt sont égales à celles déduites par ailleurs pour des échantillons témoins, à l'aide d'un profilomètre. Quant aux concentrations nominales, elles sont supposées égales à celles mesurées par sonde de Castaing (STRATA), à partir d'échantillons homogènes témoins constitués d'alliages CoFe préparés dans des conditions comparables. Ces données ne constituent donc pas des références absolues mais fournissent une bonne évaluation des caractéristiques réelles.

Les raies que nous mesurons sont FeL α ($E_s=0.705$ keV) et CoL α ($E_s=0.775$ keV). Nous avons estimé l'épaisseur totale qui contribue à ces émissions en utilisant la formule de Legrand (3) pour un matériau intermédiaire entre Fe et Co ($\rho=8.4\text{g/cm}^3$, $Z=26$, $A=58$). On obtient $x_{99\%}\approx 1050\text{\AA}$ à 5 keV, de sorte que seules les deux premières couches des cibles 9B et 17C peuvent être analysées complètement par les électrons. Il ne nous est donc pas possible de déterminer les caractéristiques de ces échantillons au-delà de ces couches. Des calculs préalables, effectués avec IntriX en supposant les épaisseurs et concentrations égales aux valeurs nominales, montrent que l'intensité provenant de la troisième couche (Fe 1000Å) ne dépasse jamais 2% de l'intensité totale. Par souci de simplicité, nous négligerons donc sa contribution. Les échantillons 3C et 6A, d'épaisseur superficielle 2000Å, seront quant à eux assimilés à des échantillons massifs purs.

B431. Effet des émissions satellites.

Des études détaillées sur les raies $L\alpha$ des éléments de transition de la première série ont été faites [23,24]. Elles ont montré la présence dans le domaine spectral $L\alpha$ de structures satellites associées à des transitions Coster-Krönig (cf.§IIIA313). Afin de voir dans quelle mesure ces satellites doivent être pris en compte, nous avons appliqué la procédure décrite au §B33 qui donne l'erreur maximale que l'on peut faire si l'on néglige les satellites. Nous avons donc introduit l'équation (7) dans IntriX pour simuler l'intensité $FeL\alpha$ émise par les échantillons 3C et 9B; ceux-ci sont décrits en utilisant leurs caractéristiques nominales. Sur la figure 23 nous comparons les rapports $K(E_0)=I_{9B}/I_{3C}$ et les courbes d'excitation dérivées dI_{9B}/dE_0 , obtenus avec correction Coster-Krönig ($f_{3\rightarrow 1}=0.56$; $f_{3\rightarrow 2}\approx 0$; d'après Krause [25]), et sans correction ($f_{3\rightarrow 1}=f_{3\rightarrow 2}=0$).

Comme on peut le voir, le fait de ne pas tenir compte des satellites n'influe pas de manière perceptible sur les valeurs de K . Des différences apparaissent par contre entre les courbes d'excitation dérivées, qui ne sont pas parfaitement homothétiques, en particulier au voisinage des seuils L . Cependant, comme on peut le voir sur la figure 23, la grandeur HT_i que nous déduisons de ces courbes n'est pas altérée par la présence des satellites.

Dans les conditions qui caractérisent nos expériences, il n'est donc pas nécessaire de tenir compte de ces satellites. Cela provient du fait que les échantillons à analyser sont relativement épais; ils sont donc irradiés avec des électrons d'énergies nettement supérieures au seuil L_3 . Comme les seuils d'ionisation des sous-couches L sont peu espacés ($E_{sL1}=846$ eV, $E_{sL3}=705$ eV), les sections efficaces $Q(U_{L1})$ et $Q(U_{L3})$ sont très proches l'une de l'autre. Il s'en suit que les intensités simulées avec et sans correction satellite sont proportionnelles, et donc équivalentes du point de vue du calcul des intensités relatives.

Remarque: Les rendement Coster-Kronig $f_{i\rightarrow j}$ que nous avons utilisés sont tirés des travaux de Krause; ils ont été calculés pour l'atome libre. Dans le solide, ces rendement sont modifiés par l'environnement atomique. Notamment, le coefficient $f_{3\rightarrow 2}$ n'est plus nul, de sorte que la sous-couche L_2 participe aussi aux transitions satellites. Toutefois, comme le seuil d'ionisation de cette dernière est très proche du seuil L_3 ($E_{sL2}=723$ eV), son influence sur les intensités relatives est négligeable.

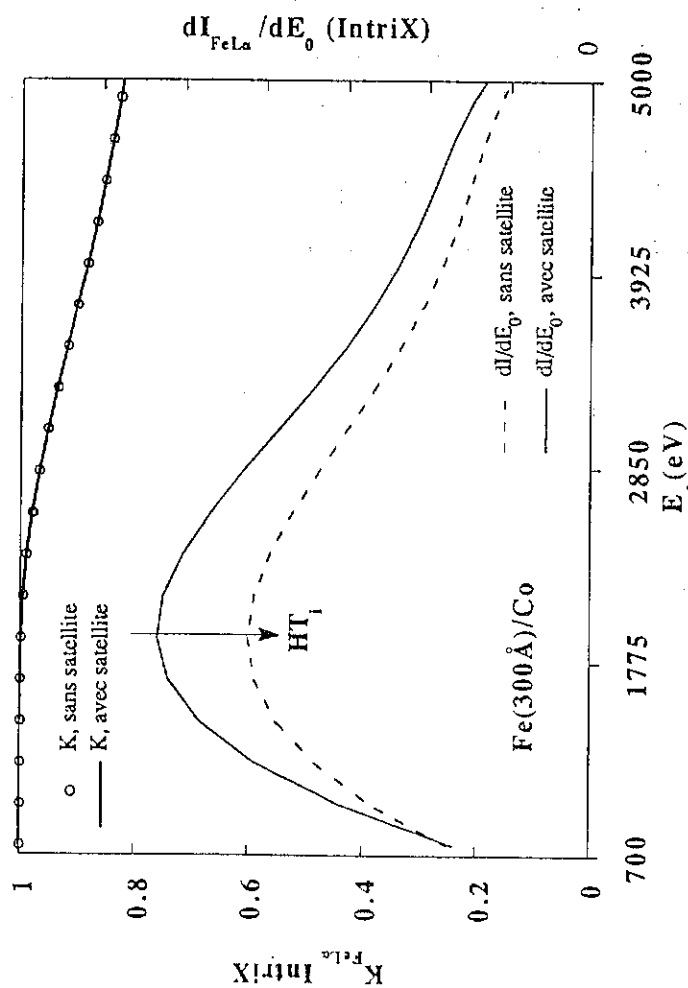
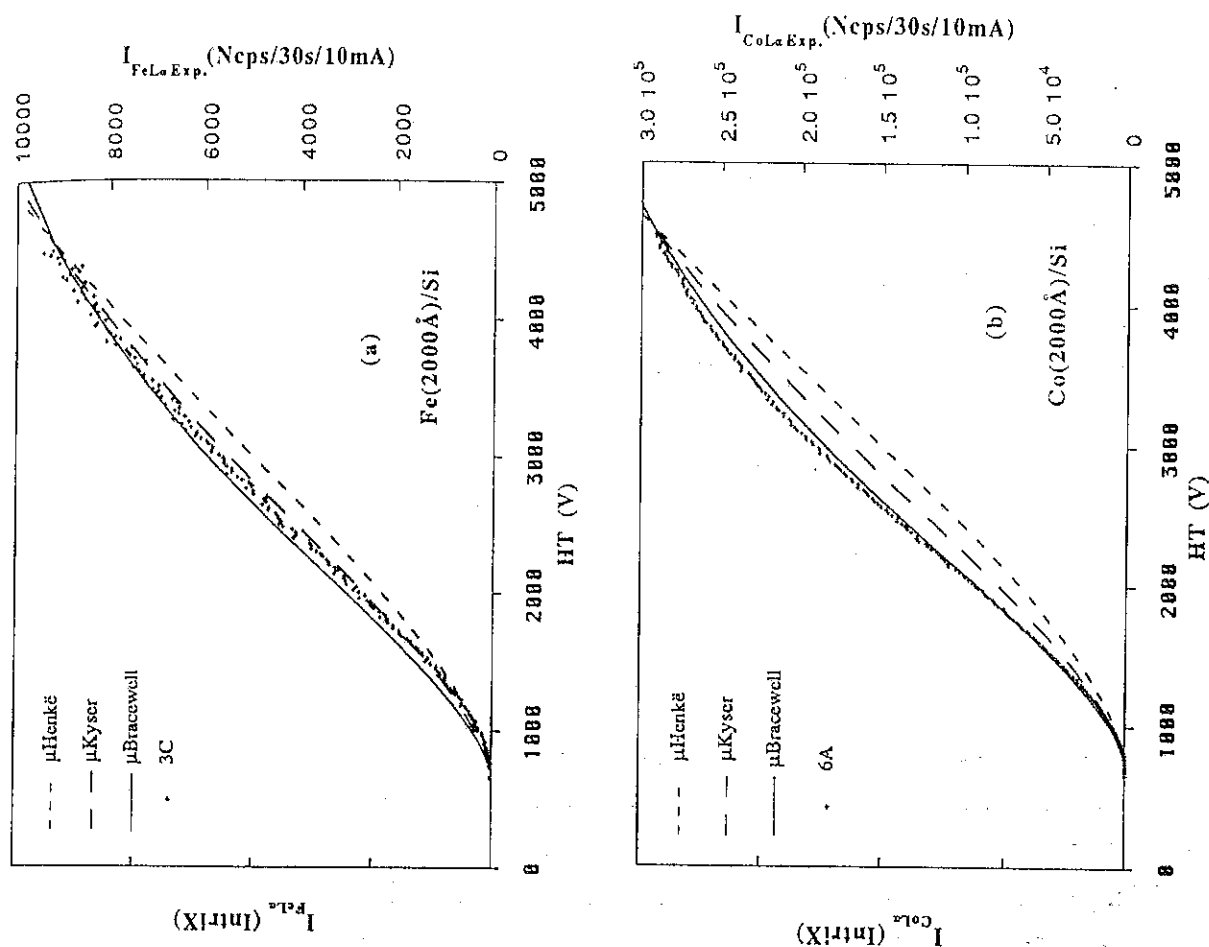


Figure 23: Effets des transitions Coster-Kronig associées à la raie $\text{FeL}\alpha$ sur le rapport K et la tension d'inflexion HT_1 pour un échantillon $\text{Fe}(300\text{\AA})/\text{Co}$.



Figures 24: Comparaisons entre les courbes d'excitation expérimentales et calculées en utilisant différents coefficients d'absorption; (a): échantillon 3C, raie $\text{FeL}\alpha$; (b): échantillon 6A, raie $\text{CoL}\alpha$.

Nous admettrons que des conclusions analogues s'appliquent à $\text{CoL}\alpha$, les seuils d'ionisation n'étant pas sensiblement différents de ceux du fer ($E_{\text{SL}1}=924$ eV, $E_{\text{SL}2}=793$ eV, $E_{\text{SL}3}=775$ eV).

B432. Etude des échantillons massifs 3C et 6A.

Comparativement aux cas considérés précédemment, le rayonnement caractéristique que nous mesurons ici est de faible énergie: $\text{FeL}\alpha=702$ eV, $\text{CoL}\alpha=772$ eV. Dans ce domaine d'énergie, les coefficients d'absorption μ deviennent importants et ne sont connus qu'avec une très mauvaise précision. Dans le cas des raies $\text{L}\alpha$ des éléments de transition de la première série, la précision des résultats sur l'auto-absorption est particulièrement mauvaise, du fait de la présence de sauts d'absorption au voisinage immédiat du sommet des bandes [23]. De plus, la position de ce sommet dépend lui-même de la profondeur analysée [23, 24]. Cela se traduit par une très forte disparité entre les valeurs de μ proposées dans la littérature, comme l'atteste la figure III.12. C'est ainsi qu'il existe un rapport d'environ 3 entre les valeurs proposées par Bracewell et celles dues à Henké.

Si l'on utilise les différents coefficients donnés sur cette figure pour évaluer le facteur d'absorption $f(\chi)$, on trouve, d'après la figure III.8 dans nos conditions ($Z \approx 25$, $\psi=10^\circ$) que $f(\chi)$ varie entre 90% et 60% à 3.8 keV et certainement davantage à 5 keV. Cela signifie que l'incertitude sur μ peut introduire des erreurs de plus de 30% dans le calcul de l'intensité émise par les échantillons. Le premier problème que nous avons à résoudre est donc la détermination de coefficients d'auto-absorption adéquates pour chacune des raies utilisées.

Les figures 24 a et b montrent respectivement les courbes d'excitation $I_{\text{FeL}\alpha}$ et $I_{\text{CoL}\alpha}$ associées aux échantillons massifs 3C et 6A. Les points expérimentaux y sont comparés aux prédictions de IntriX établies en prenant comme coefficients d'absorption ceux donnés par trois des auteurs cités figure III.12. Toutes les courbes sont normalisées par rapport à l'expérience à 4.8 keV. L'effet de l'absorption apparaît nettement. Les valeurs de μ qui nous ont permis de reproduire au mieux nos résultats expérimentaux sont proches de celles rapportées par Bracewell; nous avons utilisé:

$$\mu(\text{FeL}\alpha/\text{Fe}) = 5500 \text{ cm}^2/\text{g}$$

$$\mu(\text{CoL}\alpha/\text{Co}) = 6000 \text{ cm}^2/\text{g}$$

Nous avons extrait les coefficients d'absorption de $\text{FeL}\alpha$ dans Co et de $\text{CoL}\alpha$ dans Fe des tables constituées à partir des travaux de Henkë [26].

B433. Échantillons stratifiés 9B et 17C.

B4331. Analyse de l'émission $\text{FeL}\alpha$.

Les courbes d'excitations expérimentales $\text{FeL}\alpha$ associées aux échantillons 9B et 17C sont rapportées sur la **figure 25**, pour des énergies comprises entre le seuil et 4 keV. Afin de pouvoir effectuer une comparaison directe entre les intensités émises par les deux échantillons, nous avons normalisé ces courbes l'une par rapport à l'autre en les ajustant au mieux entre le seuil et 1100V. En effet, pour ces énergies incidentes faibles, les électrons voient les deux échantillons comme du fer massif ($x_{99\%} \approx 130\text{\AA}$, d'après la relation (3)), de sorte que les deux courbes d'excitation sont identiques à un facteur multiplicatif près. Contrairement à ce qu'on aurait pu attendre du fait de la présence de fer dans la seconde couche de 17C, l'intensité est plus grande pour 9B que pour 17C. C'est donc que l'épaisseur superficielle de fer doit être plus importante dans 9B que dans 17C.

La **figure 26** donne les dérivées premières dI/dHT de ces courbes d'excitation (points), obtenues après lissage sur une fenêtre de cinq points. Afin de mieux visualiser leurs variations, les dérivées de polynômes de degré 9 s'ajustant au mieux sur les courbes d'excitation ont aussi été tracés sur cette figure (courbes continues). Les sommets de ces courbes indiquent la position de la tension d'inflexion HT_i . Nous trouvons:

$$HT_{i,9B} = 1900 \pm 150\text{V}$$

$$HT_{i,17C} = 1750 \pm 100\text{V}$$

Le fait que $HT_{i,9B} > HT_{i,17C}$ confirme que l'épaisseur de la couche superficielle est plus importante pour 9B que pour 17C.

La **figure 27** donne les valeurs de HT_i calculées par IntriX pour différentes épaisseurs massiques de fer déposées sur cobalt massif. L'épaisseur superficielle pour 9B est donc:

$$\rho_{\text{Fe},9B} = 24 \pm 4\mu\text{g/cm}^2$$

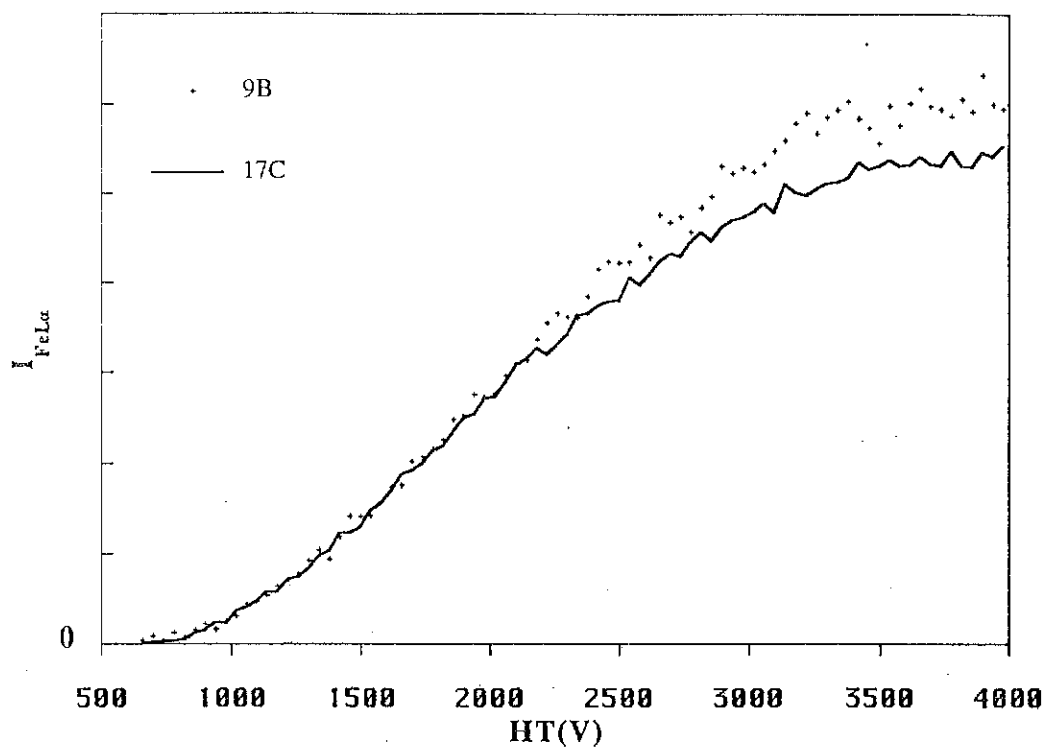


Figure 25: Courbes d'excitations expérimentales $\text{FeL}\alpha$ pour les échantillons 9B et 17C.

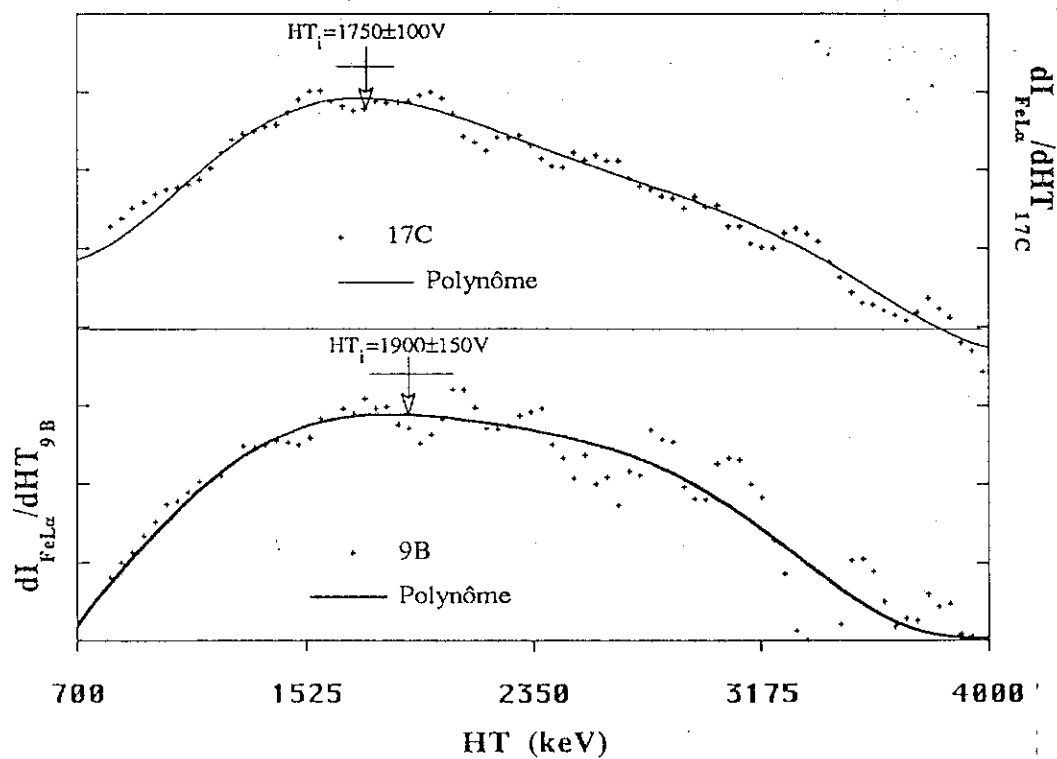


Figure 26: Détermination des tensions d'inflexion HT_i associées aux courbes d'excitation de la figure 25.

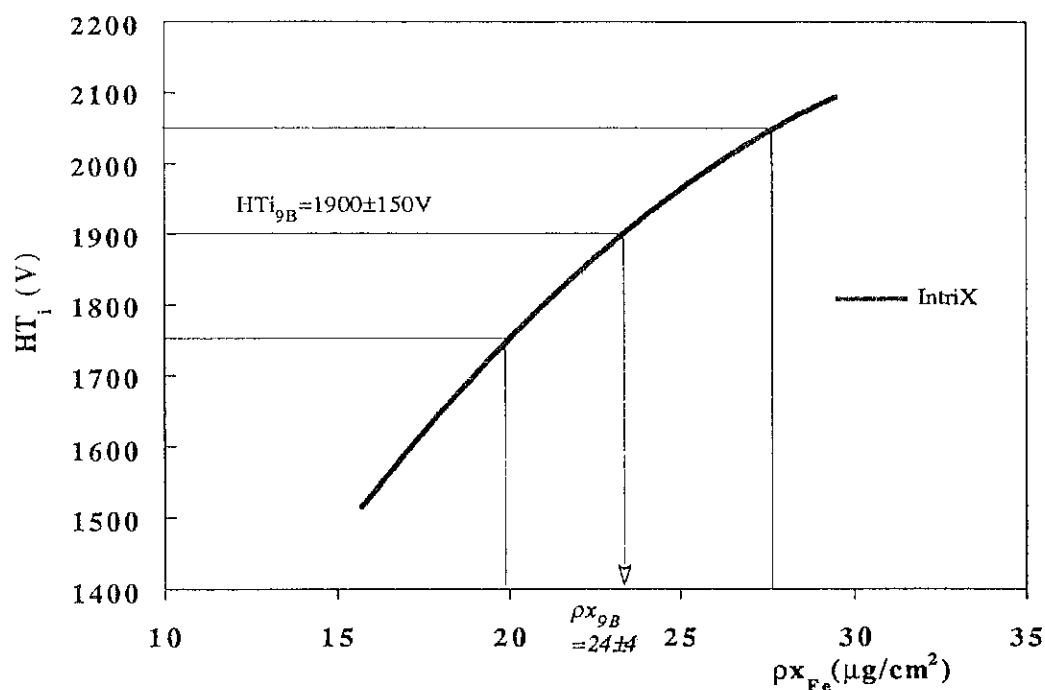


Figure 27: Détermination de l'épaisseur de fer superficiel dans l'échantillon 9B par la méthode des tensions d'inflexion.

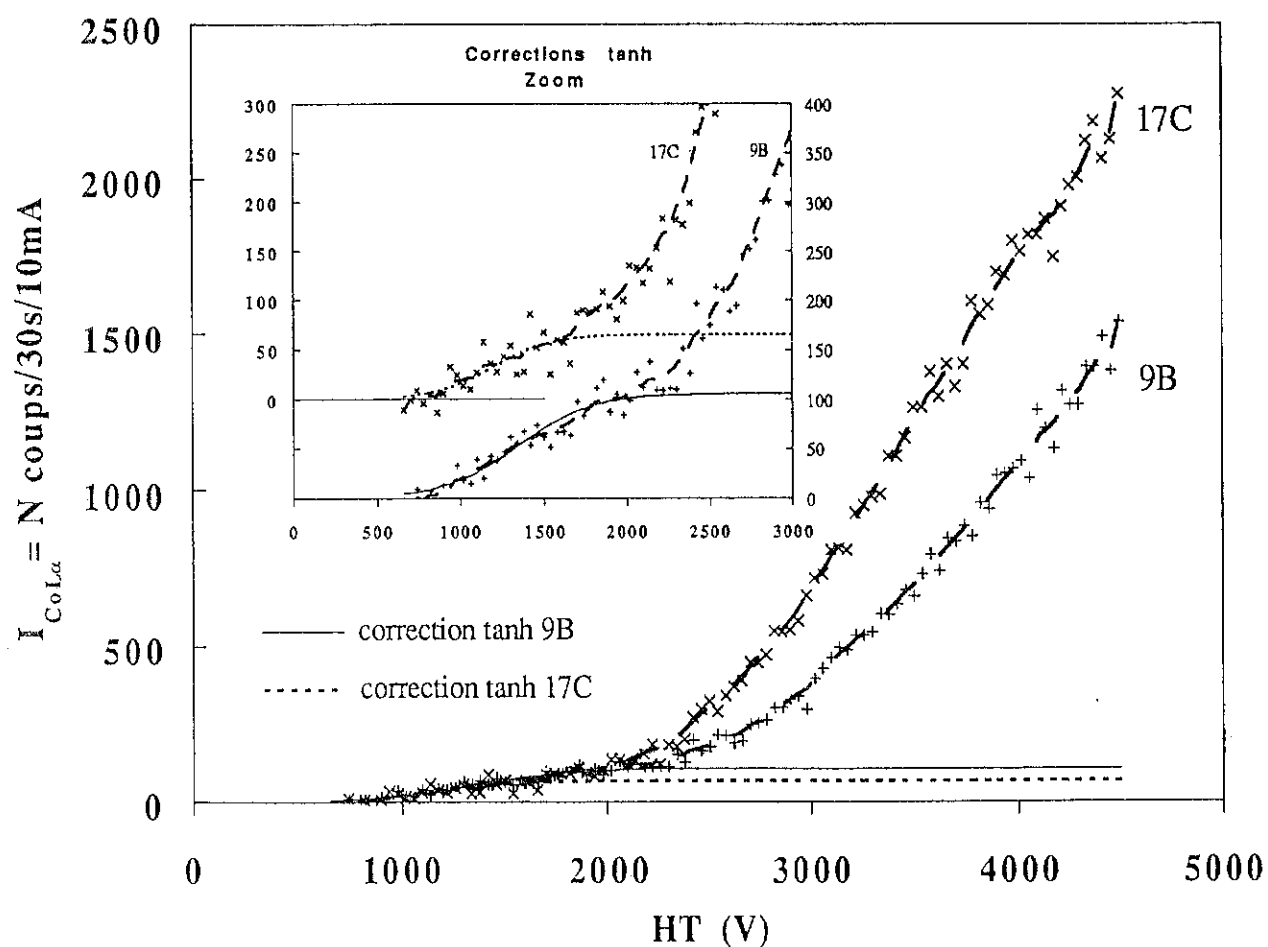


Figure 28: Courbes d'excitation expérimentales $CoL\alpha$ pour les échantillons 9B et 17C. Encart: mise en évidence et prise en compte des contributions parasites.

Cette détermination directe de px_{Fe} n'est pas possible pour 17C car il nous faut connaître la composition de l'alliage constituant la couche enfouie.

B4332. Analyse de l'émission $CoL\alpha$.

Les courbes d'excitation $I_{CoL\alpha}$ mesurées pour les échantillons 9B et 17C sont restituées **figure 28**. Ces courbes ont d'abord été normalisées par rapport à $I_{FeL\alpha}$ pour chaque échantillon, en respectant les rapports $I_{CoL\alpha}/I_{FeL\alpha}$ observés expérimentalement. Elles ont ensuite été normalisées l'une par rapport à l'autre en utilisant pour $I_{FeL\alpha}$ la normalisation déjà explicitée au paragraphe précédent (cf. §B4331).

On observe dans les deux cas une augmentation assez brutale de l'intensité aux alentours de 2000-2200V. Le décalage entre ces tensions et le seuil d'ionisation $CoL\alpha$ traduit la perte d'énergie que subissent les électrons lors de la traversée de la couche superficielle. D'après la composition nominale des échantillons, on devrait s'attendre à ce que 9B soit plus intense que 17C. A l'instar de ce que nous avons déjà vu pour l'émission $FeL\alpha$, c'est le contraire qui se produit, et ce de manière encore plus nette qu'au paragraphe précédent. Cela traduit à nouveau le fait que l'épaisseur superficielle est plus faible dans 17C, ce qui augmente l'efficacité des électrons lors de leur arrivée dans la seconde couche.

On constate que l'intensité $CoL\alpha$ n'est pas nulle et qu'elle croît lentement aux faibles tensions, alors qu'avec de telles énergies incidentes, les électrons ne devraient pas pouvoir atteindre le cobalt. La **figure 29** présente, pour 9B et 17C, les dérivées des courbes d'excitation de la figure 28 (croix sur la figure 29, après lissage sur une fenêtre de cinq points), ainsi que les dérivées de polynômes d'ordre 9 préalablement ajustés sur ces courbes d'excitation. L'examen des dérivées des polynômes montre que la contribution parasite présente un point d'inflexion (c'est-à-dire un maximum de la dérivée) aux alentours de 1300V, puis sature aux plus fortes tensions accélératrices. Nous interprétons ces variations d'intensité par la présence de cobalt dans une épaisseur très mince située près de la surface de l'échantillon. Cette hypothèse est confirmée par les mesures d'analyse ionique (SIMS), réalisées dans le cadre du GDR [27,28], qui font nettement apparaître en début de pulvérisation des concentrations de cobalt pouvant aller jusqu'à 1% de celles mesurées dans la couche d'alliage. Cette contamination étant située en surface, il est normal qu'elle perturbe nos mesures d'émission X, particulièrement aux petites énergies incidentes. Nous avons soustrait ces contributions parasites en les

approximant par des fonctions tangentes hyperboliques centrées sur leurs points d'inflexion. Ces fonctions sont mises en évidence dans l'encart de la figure 28.

Les dérivées des courbes d'excitation ainsi corrigées sont représentées **figure 30**. Nous avons déterminé les tensions de "démarrage" HT_d et la valeur de $HT_{i,CoL\alpha}$ pour 17C. Cette dernière grandeur n'est pas définissable pour 9B, par suite de la mauvaise statistique qui empêche la mise en évidence d'un maximum.

Les dérivées des courbes d'excitation $I_{CoL\alpha}$ simulées par IntriX pour différentes épaisseurs massiques de la couche superficielle de fer sont représentées sur la **figure 31**. Elles sont calculées en attribuant à l'épaisseur de cobalt la valeur nominale de 500Å. On retrouve bien la forme générale des courbes dérivées expérimentales (figure 30). La **figure 32** établit la correspondance qui existe entre les valeurs de HT_d et les épaisseurs massiques simulées de la couche superficielle de fer. Portant sur cette figure les valeurs mesurées pour HT_d (figure 30), nous obtenons:

$$\rho x_{Fe,9B} = 24 \pm 1 \mu g/cm^2$$

$$\rho x_{Fe,17C} = 19 \pm 1 \mu g/cm^2$$

Il est satisfaisant de voir que l'épaisseur de Fe9B ainsi déterminée est tout à fait en accord avec celle trouvée au paragraphe précédent par une méthode indépendante. De plus, comme nous l'avions prévu d'après le comportement des courbes d'excitation expérimentales, la couche superficielle de 17C est sensiblement plus faible que celle de 9B.

B4333. Détermination de la composition de 17C.

1°) Concentration en fer.

Il est possible de décomposer l'intensité de l'émission $FeL\alpha$ de 17C en une somme de deux contributions issues d'échantillons élémentaires 17C' et 17C".

-17C' est un film de fer pur, d'épaisseur massique $\rho x_{Fe,17C}$ égale à celle déterminée au paragraphe précédent, déposé sur un substrat non émissif $Z_s = cZ_{Fe} + (1-c)Z_{Co} \approx (Z_{Co} + Z_{Fe})/2$, compte tenu du fait que $Z_{Co} \approx Z_{Fe}$.

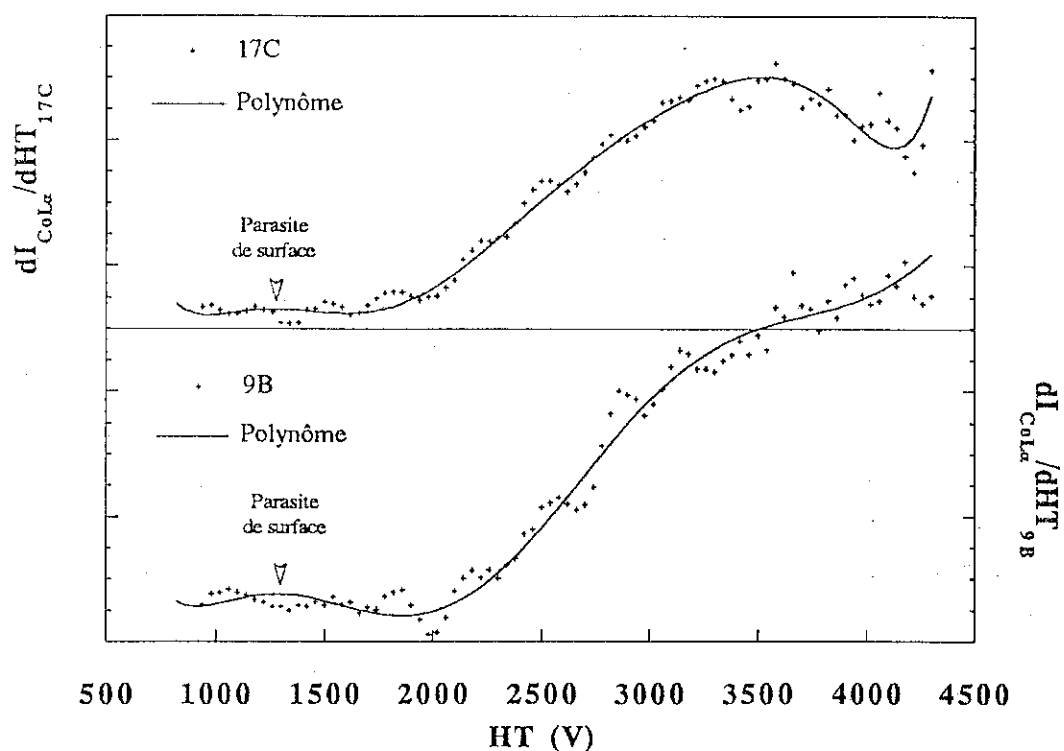


Figure 29: Dérivées premières des courbes d'excitation de la figure 28.

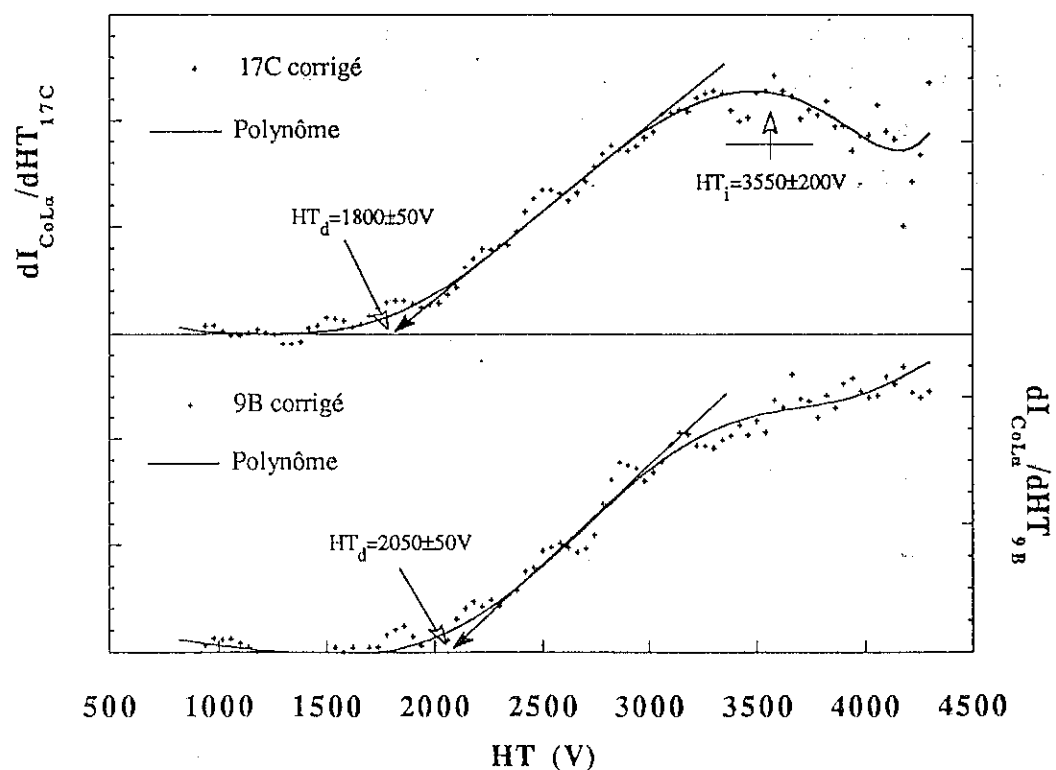


Figure 30: Dérivées premières des courbes d'excitation de la figure 28, après correction des effets parasites. Détermination des tensions de démarrage HT_d .

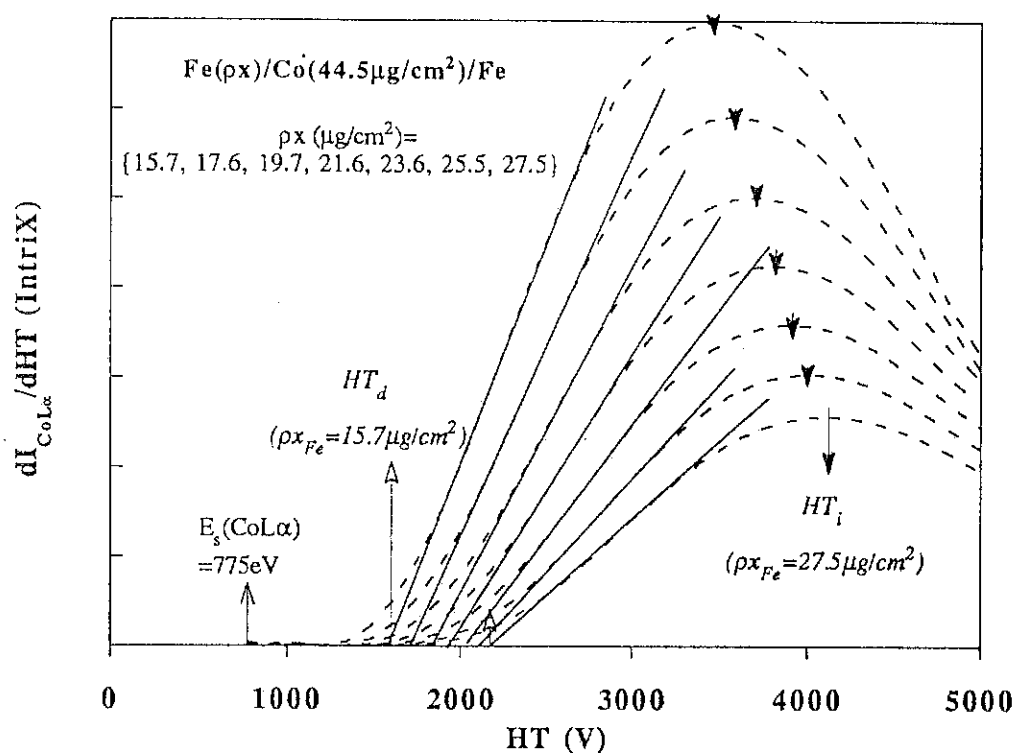


Figure 31: Dérivées premières de courbes d'excitation CoL α simulées avec IntriX pour des systèmes Fe(ρx)/Co(500 Å). Détermination des tensions de démarrage et d'inflexion théoriques.

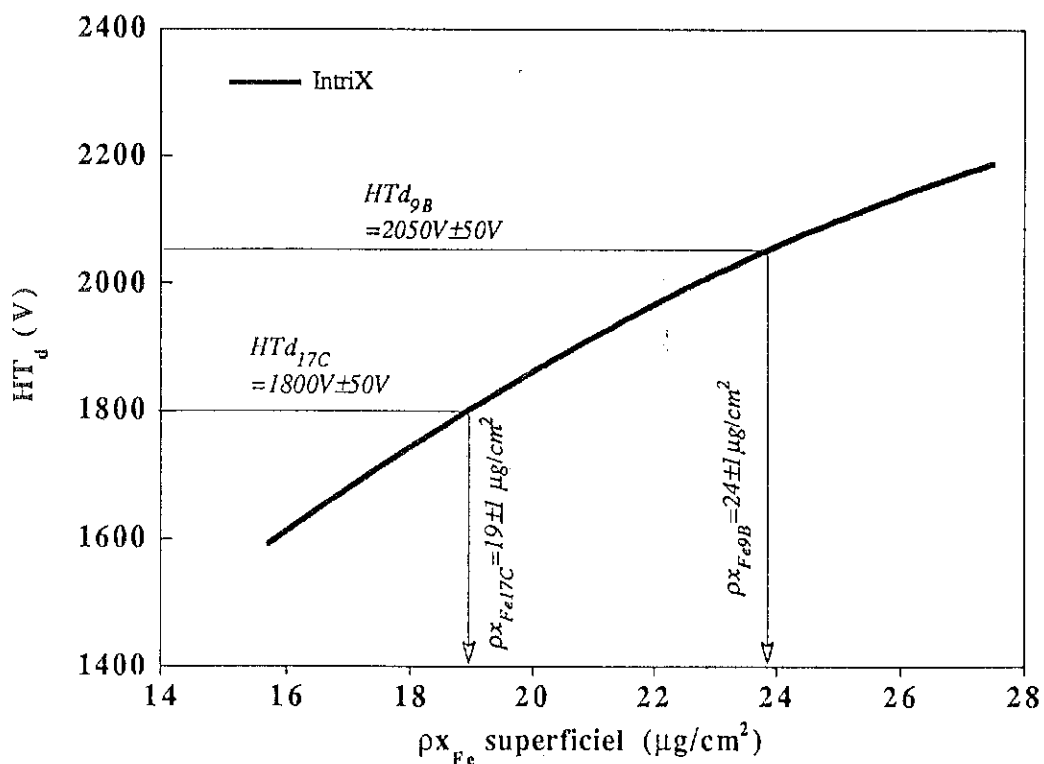


Figure 32: Détermination des épaisseurs de fer superficiel dans les échantillons 9B et 17C par la méthode des tensions de démarrage.

-17C" est un film d'alliage $\text{Fe}_c\text{Co}_{1-c}$ de 500\AA d'épaisseur, recouvert d'un film de fer pur non émissif d'épaisseur $\rho x_{\text{Fe},17\text{C}}$.

Les dérivées des courbes d'excitation calculées $I_{17\text{C}} = I_{17\text{C}'} + I_{17\text{C}''}$ sont représentées sur la figure 33, pour différentes valeurs de c . On voit qu'à la valeur expérimentale $HT_{i,17\text{C}} = 1750 \pm 100\text{V}$ (cf. §B4331) correspond une incertitude importante sur c :

$$0 \leq c \leq 0.35$$

La précision sur c pourrait être améliorée sensiblement si la statistique de comptage était meilleure.

2°) Concentration en cobalt.

La concentration $1-c$ en cobalt peut être déterminée en résolvant avec IntriX l'équation suivante:

$$\kappa_{E_0} = \left(\frac{I_{17\text{C}}}{I_{9\text{B}}} \right)_{\text{CoLa}}^{\text{exp.}} = \left(\frac{I \left[\text{Fe} \left(19 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \right) / \text{Fe}_c\text{Co}_{1-c} (\rho x_{\text{Co},17\text{C}}) \right]}{I \left[\text{Fe} \left(24 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \right) / \text{Co} (\rho x_{\text{Co},9\text{B}}) \right]} \right)_{\text{CoLa}}^{\text{IntriX}} \quad (8)$$

La figure 34 illustre la résolution de (8) pour différentes énergies incidentes et des épaisseurs de cobalt égales à leur valeurs nominales (500\AA). Les solutions recherchées sont les valeurs de $1-c$ qui permettent d'égaliser les rapports κ expérimentaux et théoriques. Pour le calcul de κ nous avons fait l'hypothèse que les effets chimiques (effets d'alliage) étaient négligeables, c'est-à-dire que nous avons pris $1 = 1_{\text{Co}9\text{B}} = 1_{\text{Co}17\text{C}} = 1$ pour le calcul des fonctions d'ionisation (cf. §IVA). Ce choix est justifié par le fait que Fe et Co ont des structures électroniques très proches et parce que l'élément émissif (ici Co) est très majoritaire dans l'alliage (d'après la composition nominale).

Comme on peut le voir figure 34, les résultats obtenus pour des énergies très différentes restent cohérents et se centrent progressivement autour d'une valeur proche de $1-c=0.85$, à mesure que la précision expérimentale s'améliore.

Tenant compte de l'incertitude sur les épaisseurs superficielles de fer déterminées au paragraphe précédent, ainsi que des erreurs dues à la statistique de comptage, nous obtenons finalement:

$$1-c=0.85\pm0.1$$

Ce résultat est cohérent à la fois avec la valeur nominale $1-c=0.78$ et avec l'estimation $0\leq c\leq 0.35$ à laquelle nous étions parvenu par l'étude de l'émission $\text{FeL}\alpha$.

B434. Synthèse des résultats. Discussion.

Le tableau ci-dessous fait la synthèse des résultats obtenus par différentes techniques d'analyses sur des échantillons préparés simultanément : n°9 et n°10 d'une part, n°16 et n°17 d'autre part.

Echantillon n °	Méthode d'analyse	$\rho x (\mu\text{g}/\text{cm}^2)$ Fer superficiel	$c_{\text{Fe}}-c_{\text{Co}}(\%)$ 2ème couche
9 B	INTRIX	24 ± 4; 24 ± 1	*
9D	STRATA[19]	18.5; 19.7	*
10D	STRATA[19]	19.5; 20.4	*
10B	RBS[20]	23.4; 24.2	*
17 C	INTRIX	19 ± 1	(<35)-(85 ± 10)
17D	STRATA[19]	17	nominales (22-78)
16D	STRATA[19]	22.5	nominales (22-78)
16A	RBS[21]	31.4	(28)-(72)
16C	RBS[22]	28.7	(18)-(82)

Pour les échantillons constitués de métaux purs (n°9&10), les résultats obtenus avec IntriX et par RBS montrent une grande cohérence entre eux, ainsi qu'avec l'épaisseur nominale ($x_{\text{nom.}}=300\text{\AA} \Rightarrow \rho x_{\text{nom.}}=23.6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, si l'on suppose la densité du fer égale à celle du massif $\rho_{\text{Fe}}=7.86\text{g}/\text{cm}^3$). Notons que les deux résultats RBS concernant 10B sont très proches, bien qu'ils soient issus de l'utilisation de deux logiciels d'interprétations indépendants; cela accroît leur fiabilité. Par contre, il existe un écart appréciable entre ces différents résultats et ceux obtenus avec Strata, ces derniers étant inférieurs d'environ 20% par rapport aux précédents.

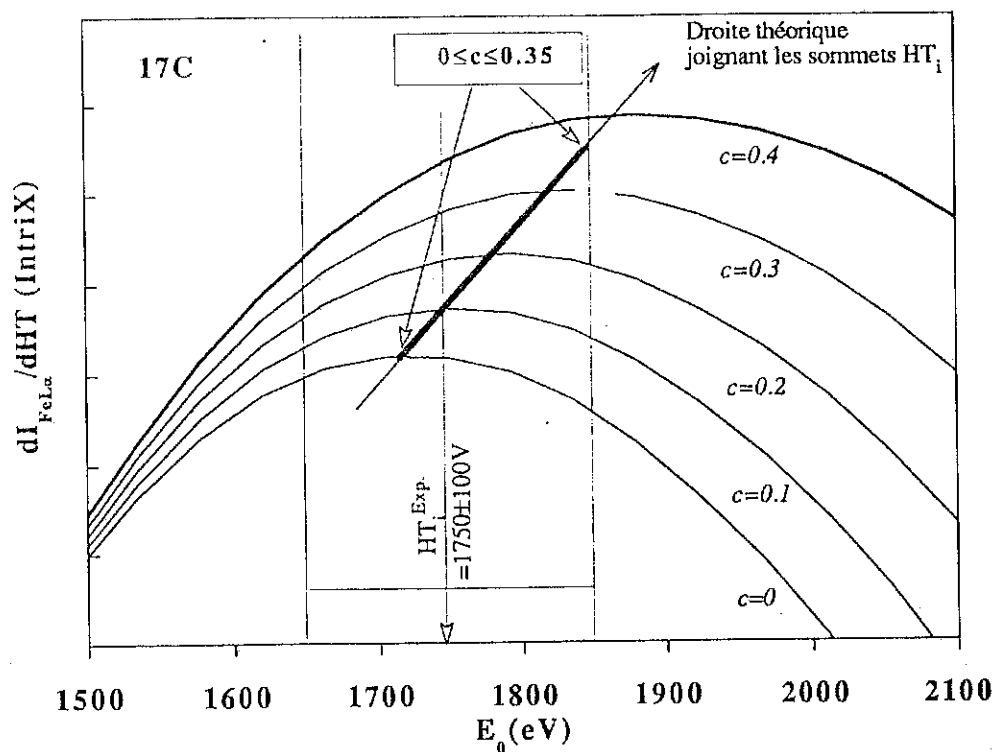


Figure 33: Détermination de la concentration c en fer dans la couche d'alliage à l'aide de la tension d'inflexion HT_1 de la courbes d'excitation $FeL\alpha$ dans 17C.

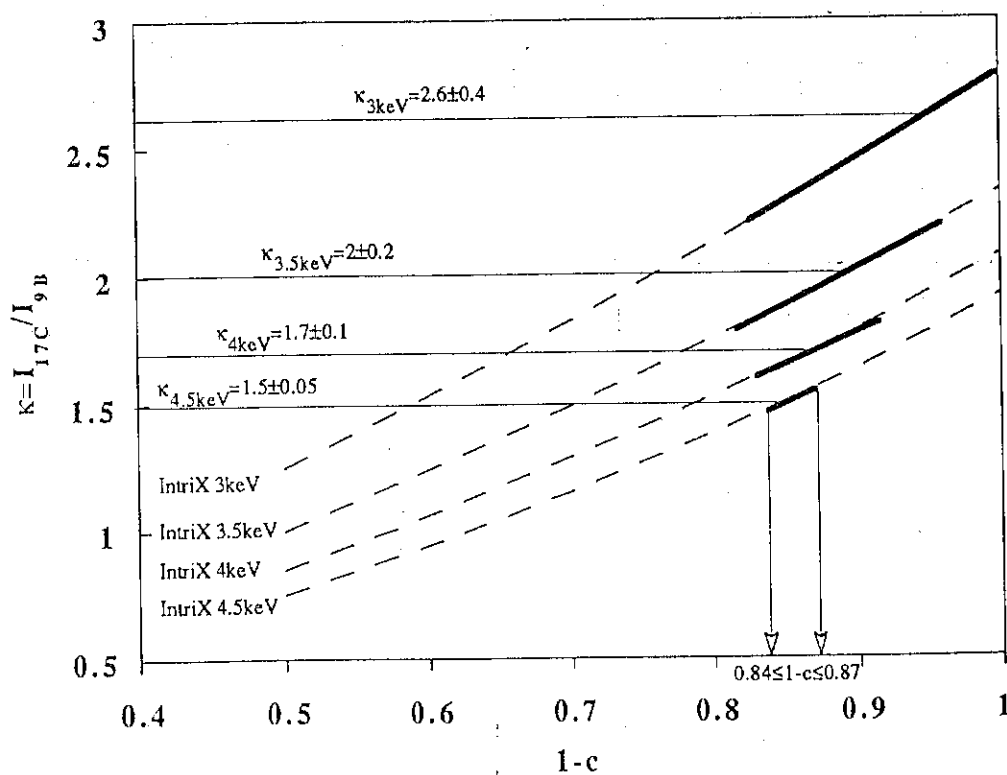


Figure 34: Détermination de la concentration $1-c$ en cobalt dans la couche d'alliage par simulation avec IntriX du rapport $\kappa = I_{17C} / I_{9B}$.

La dispersion des résultats est plus importante pour les échantillons incluant l'alliage Fe-Co (n°16&17):

- IntriX s'accorde cette fois davantage avec Strata et conclut à une épaisseur de fer inférieure d'en moyenne 20% par rapport à la valeur nominale (toujours en supposant $\rho_{Fe}=7.86\text{g/cm}^3$). Cet écart peut s'expliquer, au moins en partie, par des variations intervenues lors de la préparation des échantillons; en effet, on constate que l'analyse par la même technique (Strata) de deux échantillons *a priori* identiques (16D et 17D) donne des résultats qui diffèrent l'un de l'autre de plus de 25%.

- Les mesures RBS effectuées pour les échantillons 16A et 16C indiquent une tendance contraire: les épaisseurs massiques obtenues excèdent d'environ 25% la valeur nominale et de près de 60% celles obtenues avec IntriX et Strata. De plus, les compositions mesurées varient significativement d'un échantillon à l'autre. Ces écarts importants pourraient être dus au fait que, pour ces échantillons, les analyses RBS ont été effectuées en utilisant des densités de courant beaucoup plus importantes que dans le cas précédent (échantillon 10B), ce qui aurait pour effet d'induire des phénomènes de diffusion entre les couches.

- Les mesures de concentration obtenues avec IntriX concordent de manière satisfaisante avec les compositions nominales (Strata). Notre précision sur ces mesures pourrait être accrue en améliorant la statistique de comptage; cependant, cela ne suffirait probablement pas pour atteindre la précision au pourcent qui caractérise la composition nominale. Cette différence sur la précision s'explique en grande partie par le fait que les concentrations nominales, obtenues avec Strata, ont été déterminées sur un échantillon témoin d'alliage homogène, non recouvert de fer.

On peut conclure de cette étude comparative que IntriX fournit des résultats cohérents avec les résultats des autres techniques d'analyse et avec les caractéristiques nominales, autant du point de vue des épaisseurs que du point de vue des concentrations. Nous avons évalué la concentration en fer dans la couche enterrée de manière directe (en mesurant $\text{FeL}\alpha$), et ce bien que la couche superficielle soit constituée de ce même élément. La présence d'une couche superficielle de 30 nm de fer entraîne une imprécision importante sur la mesure de c_{Fe} . Les programmes classiques de micro-sonde, tel Strata, ne permettent pas d'étudier ce type de configuration très défavorable. Il s'agit pourtant

d'un pas essentiel à franchir si l'on veut étudier quantitativement la diffusion à l'interface d'un élément présent dans la couche superficielle.

Références VI:

- [1]: P.Legrand.(1992). Thèse. Univ.Mons-Hainault.Belgique.
- [2]: C.Feldman. (1960). *Phys.Rev.* **117**. 455.
- [3]: W.Reuter, J.D.Kuptsis, A.Lurio, D.F.Kyser. (1978).*J.Phys.D:Appl.Phys.* **11**. 2633.
- [4]: R.Bindi, P.Rostaing, H.Lanteri. (1977). *Thin Solid Films.* **46**. 81.
- [5]: C.Bonnelle, F.Vergand, P.Jonnard, J.M.André, P.F.Staub, P.Avila, P.Chargelègue, M.F.Fontaine, D.Laporte, P.Paquier, A.Ringuenet, B.Rodriguez, J.Thirion. (1994). *Rev.Sci.Instrum.* **65**.3466.
- [6]: C.F.Hague, D.Laporte. (1980). *Rev.Sci.Instrum.* **51**. 624.
- [7]: M.Knudsen. (1909). *Ann.Phys., Lpz.* **28**. 999.
- [8]: L.Holland. (1966). dans *Vacuum Deposition of Thin Films*. Ed.Chapman and Hall Ltd; London. 145.
- [9]: J.Strong. (1944). *Modern Physical Laboratory Practice* , Ed.Blackie; London. (Cité dans [8], p.171).
- [10]: O.S.Heavens. (1952). *Proc.Phys.Soc., Lond., B.* **65**. 788.
- [11]: R.C.Williams, R.C.Backus. (1949). *J.Appl.Phys.* **20**. 98.
- [12]: A.Von Boettcher, G.Hass. (1950). *Optik.* **6**. 299.
- [13]: Mesures effectuées par G.Deniau, DRECAM, SRSIM, CEA, Saclay.
- [14]: Avec l'aide de L.Robiolat, Laboratoire de Corrosion, ENSCP, Paris.
- [15]: J.L.Pouchou. (1993). *Manuel d'utilisateur du programme Strata ; SAMX.* 43.
- [16]: E.Casnati,A.Tartari, C.Baraldi. (1982). *J.Phys.B: At.Molec.Phys.* **15**. 155.
- [17]: D.L.Moores, L.B.Golden, D.H.Sampson. (1980). *J.Phys.B:At.Molec.Phys.* **13**. 385.
- [18]: Groupement de Recherche du CNRS, GDR G 1108.
- [19]: Y.Dumon, F.Chevrier, H.Le Gall. Laboratoire de Magnétisme et des Matériaux Magnétiques, CNRS, Bellevue.*Rapport d'activité 1993-94 du GDR G1108, p.67-68.*
- [20]: G.Marest, N.Moncoffre, A.Benyagoub. Institut de Physique Nucléaire de Lyon/CNRS.*Rapport d'activité 1993-94 du GDR G1108, p.72.*
- [21]: Y.Serryus. CEA/SRMP, Saclay.*Rapport d'activité 1993-94 du GDR G1108, p.73.*
- [22]: G.Revel, D.Boutard, J.P.Durand. CNRS/CEA Pierre Sûe, Saclay.*Rapport d'activité 1993-94 du GDR G1108, p.73.*

- [23]: C.Bonnelle. (1964). Thèse de la faculté des sciences de Paris.
- [24]: S.El-Kholy, K.Ulmer. (1980). *Z.Physik B- Condensed Matter*. **38**. 1.
- [25]: M.O.Krause. (1979). *J.Phys.Chem.Ref.Data*. **8**. 307.
- [26]: B.L.Henkë, P.Lee, T.J Tanaka, R.L.Shimabukuro, B.K.Fujikawa. (1982). *Atom.Data & Nucl.Data Tables*. **27**(1).
- [27]: C.Grattepain, A.Boutry-Forveille. CNRS, Bellevue, Meudon. *Rapport d'activité 1993-94 du GDR G1108*, p.78-79.
- [28]: C.Dubois. INSA, Lyon. *Rapport d'activité 1993-94 du GDR G1108*, p.78-79-80.

CHAPITRE VII.

CONCLUSION.

VII. CONCLUSION.

A. LE PROGRAMME INTRIX (Chapitres II, III et IV).

L'objet du présent travail est la mise au point d'un outil d'interprétation fiable et pratique qui soit adapté au domaine de l'analyse quantitative par sonde électronique menée à basse énergie ($E_0 \leq 5 \text{ keV}$), ou "nanoanalyse quantitative". Nous avons montré au chapitre II les particularités de l'interaction électron-matière dans le domaine des basses énergies. Sur le plan théorique, l'approximation de Born n'est plus valable, ce qui a pour effet d'alourdir considérablement les procédures de calcul. Par ailleurs, les modèles d'interprétation semi-empiriques, qui existent dans le domaine de la microsonde, ne sont pas satisfaisants car les sections efficaces de diffusion varient très fortement aux basses énergies et rendent hasardeuse l'extrapolation des lois utilisées dans ces modèles. De plus, la nanoanalyse est surtout intéressante pour l'étude de systèmes stratifiés et fait appel à l'utilisation d'énergies excitatrices proches du seuil d'ionisation; les raisons pour lesquelles ces difficultés rendent encore plus défavorables l'emploi des modèles d'interprétation existant jusqu'alors ont été exposées au chapitre III.

Dans ce contexte, nous avons développé un programme d'interprétation original, baptisé IntriX, qui calcule l'intensité X émise par un échantillon en fonction de son épaisseur et/ou de sa composition (cf. chapitre IV). Ce modèle tient compte de la dispersion en énergie des électrons et détermine la distribution en profondeur de l'ionisation, $\Phi(px)$; cette dernière fonction y est définie comme la somme de trois contributions qui correspondent aux ionisations induites par les électrons respectivement lors de leurs premier, deuxième et troisième passages à la profondeur x dans l'échantillon (contributions d'ordre 1, 2 et 3). La contribution du premier ordre est calculée à partir des fonctions de distribution en énergie et en angle des électrons transmis à travers un film d'épaisseur px, que nous avons établies préalablement au chapitre II, en tenant compte de la section efficace d'ionisation Q (cf. §IVB1). La contribution d'ordre 2 à la profondeur x est déduite à partir de la contribution $\Phi(0)-1$ des électrons rétrodiffusés à travers la surface de l'échantillon (cf. §IVB2). Nous montrons comment la connaissance des valeurs expérimentales de $\Phi(0)$, combinée à l'établissement d'une formulation analytique décrivant les distributions énergétiques rétrodiffusées (cf. §IIC22), permet la mise en évidence et la prise en compte des effets dus aux variations des distributions angulaires rétrodiffusées aux basses surtensions et à la fluorescence du continuum aux grandes surtensions. La contribution d'ordre 3 est déduite par analogie avec l'ordre 2, les

électrons d'ordre 2 étant cette fois traités dans l'approximation monocinétique (cf.§IVB3).

Nous montrons comment utiliser IntriX pour interpréter des mesures d'intensité X caractéristique effectuées à partir d'échantillons divers: homogènes, stratifiés ou hétérogènes (cf.§IVC, D).

B. CONFRONTATION AVEC LES MESURES (Chapitres V et VI). DISCUSSIONS.

Dans les chapitres V et VI, nous analysons les potentialités d'IntriX, respectivement dans les domaines de la microsonde ($5 < E_0 \leq 30$ keV) et de la nanosonde ($0.5 \leq E_0 \leq 5$ keV). D'une manière générale, il ressort de cette étude que IntriX permet d'obtenir une représentation pratique, descriptive et fiable de l'émission X caractéristique induite par électrons. C'est ainsi que, sans étalonnage préalable des paramètres du modèle, le programme restitue avec une précision meilleure que 20% les épaisseurs massiques des échantillons et s'applique de manière satisfaisante à la caractérisation d'échantillons composés.

Contrairement aux modèles empiriques classiques établis dans le domaine de la microsonde, IntriX possède la particularité d'être, à la base, construit à partir de paramètres électroniques, c'est-à-dire indépendants des mesures d'intensité X. Il s'agit donc à proprement parler d'un programme de "reconstitution" de l'émission X, d'où il est facile de dégager explicitement le rôle et l'importance de chaque élément physique contribuant à l'intensité émise. Un des avantages d'une telle démarche est de pouvoir identifier la provenance d'éventuelles insuffisances dans la description obtenue, donc de juger du bien fondé des approximations utilisées et de la manière d'y apporter des améliorations. Nous nous proposons ici de tirer profit de cette possibilité en faisant une synthèse des réflexions que nous avons faites, suite aux confrontations IntriX/expérience réalisées dans les chapitres V et VI. Les diverses circonstances prêtant à discussion peuvent être regroupées de la manière suivante:

1°) Proximité du seuil d'ionisation.

Le programme IntriX a été conçu pour pouvoir réaliser l'analyse quantitative en utilisant de petites surtensions initiales. La section efficace d'ionisation varie très fortement dans ce domaine; c'est pourquoi notre modèle tient compte de la dispersion en énergie des électrons. Les comparaisons avec les résultats expérimentaux présentés dans les chapitres V et VI ont mis en évidence certaines difficultés liées à la proximité du seuil d'ionisation. Les causes possibles de ces difficultés peuvent être scindées en deux catégories:

a) Problèmes liés à la représentation des grandeurs électroniques.

Comme nous l'avons vu au chapitre II, la fiabilité des représentations utilisées pour décrire les grandeurs électroniques énergétiques et angulaires devient critique lorsque l'on ne considère que les électrons ayant des grandes énergies réduites, ce qui est le cas aux petites surtensions ($\epsilon \geq \epsilon_s$ avec $\epsilon_s \approx 1$).

En ce qui concerne les distributions énergétiques, l'imprécision sur $g(\epsilon)$ augmente quand $\epsilon \approx 1$ car l'erreur relative sur les quantités partielles $\eta(\epsilon \geq \epsilon_s)$, dont sont dérivées les fonctions g (cf. formules II.13 et II.56), croît alors fortement ($\eta(\epsilon \geq \epsilon_s)$ tendant vers zéro). Toutefois, les comparaisons IntriX/expériences amènent à conclure que cet effet n'est pas prépondérant; en particulier, d'après les épaisseurs émissives restituées sur les figures V.6a, b et c (cf. §VA1) le parcours partiel $X(\epsilon \geq \epsilon_s)$ est bien évalué malgré la proximité du seuil d'ionisation. En outre, les représentations empiriques utilisées pourront encore être améliorées grâce à la prise en compte de nouvelles données expérimentales.

Le traitement de la diffusion angulaire est lié à l'approximation (IV.5), qui revient à négliger la dépendance en énergie de la déflexion des électrons d'ordre 1. Pour des raisons qui ont été exposées au §IVB1, cette approximation entraîne aux petites surtensions une sous-évaluation de l'intensité produite près de la surface; c'est ce qui est observé sur les figures V.6 et V.10. Une amélioration consisterait à introduire une différenciation du facteur d'accroissement du trajet moyen $[dy/dx]_1$ avec l'énergie réduite; ce travail reste à faire et serait facilité si des études expérimentales systématiques étaient menées sur le sujet.

Pour les électrons d'ordre supérieur à 1, il est tenu compte implicitement de la différenciation énergétique des distributions angulaires dans la fonction Φ_r^0 par l'intermédiaire d'un trajet moyen effectif dépendant de la surtension (cf. formule IV.20). Toutefois, cette prise en compte pourra là encore être améliorée par l'apport de nouvelles données expérimentales (ou provenant de calculs de Monte-Carlo) concernant la fonction d'ionisation en surface $\Phi(0) = 1 + \Phi_r^0$, cette dernière quantité restant assez mal connue près du seuil d'ionisation.

b) Problèmes liés au traitement de l'émission X.

La modélisation de l'émission X à basse surtension dépend de la représentation choisie pour la section efficace d'ionisation Q . L'importance de ce choix est illustré par la figure VI.15 (cf. §VIC4). Des progrès significatifs ont été effectués récemment en ce qui concerne l'évaluation de Q près du seuil d'ionisation, grâce à des calculs de mécanique quantique [1]; ces résultats pourront être incorporés dans IntriX pour améliorer sa fiabilité dans ce domaine.

Une autre difficulté concerne la présence des satellites Coster-Kronig pour les raies caractéristiques des séries L et M. Nous avons montré dans le chapitre VI (§VIC5 et C6) que ces transitions peuvent perturber l'interprétation de mesures d'intensité effectuées aux sommets des raies et près du seuil d'ionisation. Nous avons calculé la variation d'intensité qui en résulte comme si les émissions satellites avaient la même position que la raie principale; en effet, on connaît mal leur position spectrale. Une solution consiste à mesurer non plus seulement l'intensité au sommet, mais l'aire totale de la raie d'émission. De ce point de vue, l'utilisation d'un détecteur multicanal (EDS) est un avantage en raison du faible temps nécessaire à l'acquisition des données, bien que la faible résolution spectrale associée à ce type de détection puisse masquer d'autres effets aussi pénalisants (effets chimiques, émissions parasites,...). Une autre solution consisterait à mettre en œuvre des expériences à très haute résolution permettant de déterminer les positions spectrales des satellites.

2°) Utilisation d'électrons de basse énergie.

Les performances du programme IntriX dans le domaine des basses énergies ($E_0 \leq 5$ keV) sont présentées dans le chapitre VI. La bonne adéquation entre les prédictions de IntriX et les résultats expérimentaux de P.Legrand en ce qui concerne les profondeurs d'émission moyennes et totales montre que les fonctions d'ionisation sont convenablement modélisées jusqu'à des énergies incidentes de l'ordre de 1 keV. Ces bons résultats sont confortés par les études comparatives calculs/mesures que nous avons menées au laboratoire: les interprétations par IntriX des mesures d'intensité X collectées avec IRIS sont cohérentes avec les caractéristiques nominales des divers échantillons étudiés.

Les problèmes qui caractérisent le domaine des basses énergies sont, d'une part, le manque de reproductibilité des mesures (du fait de la petitesse des épaisseurs

concernées), d'autre part la forte variation des sections efficaces de diffusion. Par suite, les paramètres électroniques sont moins bien déterminés qu'à haute énergie. Cela explique pourquoi nous avons été amené, dans certains cas (cf.§VB11 et VIA), à modifier le parcours projeté X_0 de 20% par rapport à la loi (II.23), que nous avons établie préalablement pour une énergie quelconque. Une connaissance plus approfondie d'autres paramètres, tels les coefficients de rétrodiffusion et les distributions angulaires des électrons à basse énergie, serait également souhaitable en vue d'améliorer encore la fiabilité de IntriX dans ce domaine.

3°) Echantillons complexes.

Les nombreuses confrontations IntriX/expériences présentées dans les chapitres V et VI au sujet de systèmes film/substrat ont démontré l'applicabilité de notre modèle à la caractérisation d'échantillons stratifiés (épaisseur, composition). En particulier, l'examen des figures V.11a, b et c a mis en évidence le fait que IntriX fournit une description plus réaliste de la fonction d'ionisation dans un film émissif déposé sur un substrat que ne le font les programmes classiques de microsonde. Cela provient du fait que notre modèle est constitué à partir de grandeurs physiques indépendantes, ce qui lui confère une grande adaptabilité à des configurations d'échantillons diverses. C'est ainsi que, lors de l'étude des échantillons Fe/CoFe/Fe (cf.§VIC6), nous avons été amené à utiliser IntriX pour déterminer la composition non pas du film superficiel, mais de la couche enterrée sous ce film.

Nous avons aussi proposé une méthode pour adapter IntriX à la profilométrie de concentration dans des échantillons hétérogènes (cf.§IVD3). Nous n'avons présenté ici qu'un exemple d'application de ce procédé (cf.§VB13); d'autres études seront nécessaires pour déterminer les performances de IntriX dans ce domaine.

Le coefficient de rétrodiffusion $\eta_{rF/S}$ associé à un système film/substrat donné joue un rôle important dans l'analyse d'échantillons stratifiés. Nous avons évalué ce coefficient par la formule (II.20); d'autres formulations existent, telle celle proposée récemment par Packwood et Rémond [2], qui pourront aussi être incorporées dans IntriX à fin de comparaison.

4°) Discussions sur les autres approximations utilisées.

IntriX ne prend en considération que les contributions à l'intensité dues aux trois premiers passages des électrons à la profondeur x . Pour de grandes surtensions initiales et pour des matériaux où les diffusions élastiques sont abondantes (éléments lourds), cette approximation peut s'avérer insuffisante, comme nous avons pu le constater à propos des figures V.1c et V.1d (cf.§VA1). La prise en compte d'un ordre d'interaction supplémentaire ($k=4$) ne pose a priori pas de problème spécifique et pourrait être traitée de manière semblable à l'ordre 3. Notons toutefois que la nanoanalyse s'effectue généralement à des surtensions assez faibles, de sorte que les ordres supérieurs à 3 peuvent effectivement être négligés.

Le type d'erreur introduite par le fait que nous ayons négligé la fluorescence caractéristique est illustré par la figure V.8 (cf.§VA1). Néanmoins, ainsi que nous l'avons dit au §IIC21, l'influence de ce phénomène reste le plus souvent mineure et devient insignifiante à basse énergie.

Quant à la contribution de la fluorescence due au rayonnement continu, nous l'évaluons à des surtensions U_0 inférieures à 10 en utilisant la relation (IV.21) lorsque $E_0 > 5$ keV et $Z > 20$ et en prenant $F=0$ dans les autres cas. Au maximum, c'est-à-dire pour $U_0=10$, la contribution de fluorescence ainsi calculée vaut entre 10 et 15% de l'intensité totale, ce qui correspond bien aux valeurs rencontrées usuellement en microsonde électronique. Au vu de l'ensemble des résultats obtenus dans ce travail, il ne nous semble pas nécessaire d'affiner particulièrement cette représentation.

5°) Problèmes liés aux mesures.

Le spectromètre IRIS à l'aide duquel nous avons effectué nos mesures d'intensité X caractéristiques à basse énergie (cf.§VI.C) s'est avéré être un outil bien adapté à la nanoanalyse quantitative. Certains points méritent cependant d'être discutés.

a) "Rebond" des électrons sur la cible.

Nous avons vu au §VI.C1 comment le fait que l'échantillon soit en même temps l'anode accélératrice suppose la prise en compte d'une composante excitatrice supplémentaire liée au rebond des électrons rétrodiffusés sur la surface de l'échantillon. Les calculs présentés sur les figures VI.13a et b (cf.§VI.C4) ont montrés que cette

composante n'est pas négligeable, surtout aux petites épaisseurs. Un nouveau canon à électrons doit prochainement être installé sur IRIS (canon de Pierce); dans cette nouvelle configuration, la différence de potentiel à la surface de l'échantillon sera nulle, ce qui devrait éliminer la composante de rebond et donc faciliter la modélisation de l'interaction faisceau-matière.

b) Angle de détection ψ .

La configuration de la chambre source d'IRIS impose la condition $\beta=\psi$, où β et ψ sont respectivement l'angle d'incidence des électrons et l'angle de détection des photons (cf.figure VI.6). Comme IntriX est conçu pour modéliser l'émission X à incidence normale ($\beta=0^\circ$), nous sommes contraints dans la pratique d'utiliser une petite valeur pour β . Cela explique pourquoi l'ensemble des mesures effectuées avec IRIS présentées dans ce travail ont été faites pour $\beta=\psi=10^\circ$. Lorsque l'angle de détection est faible, le parcours $x/\sin\psi$ des photons dans l'échantillon se trouve fortement allongé, ce qui peut introduire des erreurs importantes dans le calcul de la correction de réabsorption si le coefficient μ est grand et mal connu, comme c'est souvent le cas à basse énergie.

Dans nos prochaines études, nous opterons, si la réabsorption est forte, pour la configuration $\beta=\psi=20^\circ$. En effet, d'une part, d'après la figure VI.11, la condition $\beta=20^\circ$ n'introduit pas de différence importante dans la fonction d'ionisation par rapport à $\beta=0^\circ$, d'autre part, la condition $\psi=20^\circ$ permet de diviser par deux le parcours des photons comparativement au cas $\psi=10^\circ$.

C. BILAN ET PERSPECTIVES.

Au cours de ce travail, nous avons l'élaboré un programme de modélisation de la production du rayonnement X caractéristique induit par irradiation électronique d'échantillons solides. Nous avons testé les performances de ce programme, baptisé IntriX, en confrontant ses résultats avec de nombreuses données expérimentales, soit extraites de la littérature, soit acquises en effectuant des mesures à partir d'échantillons modèles préparés à cette fin.

Nous avons montré que ce programme, structuré essentiellement à partir d'observables indépendants décrivant l'interaction faisceau d'électrons-matière, permet une bonne interprétation des mesures d'intensité X pour une très large gamme de conditions expérimentales. Son champ d'application à l'analyse quantitative par sonde électronique s'étend à des échantillons plans de numéros atomiques $4 \leq Z \leq 80$, d'épaisseur $10 \text{ \AA} \leq x \leq 10 \mu\text{m}$, homogènes ou stratifiés, purs ou composés. En plus du domaine recouvert classiquement par les modèles de microsonde, IntriX est conçu pour réaliser l'analyse quantitative d'échantillons à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire comprenant l'utilisation d'énergies excitatrices E_0 aussi basses que 0.5 keV et l'emploi de faibles surtensions E_0/E_s , notamment en vue d'étudier les interfaces solide-solide enterrées. Les tests effectués jusqu'à présent indiquent que IntriX est bien adapté à ce type d'étude; d'autres expériences seront cependant nécessaires pour mieux définir ses possibilités.

L'indépendance des divers paramètres et la cohérence physique du modèle lui confèrent une bonne souplesse d'utilisation et le rendent aisément perfectible. Ses capacités descriptives sont supérieures à celles des modèles construits par paramétrisation des fonctions d'ionisation expérimentales. Le temps nécessaire à un calcul d'intensité est typiquement de l'ordre de quelques secondes (sur une station RISC 6000), ce qui permet de gagner un facteur 10 à 100 par rapport aux codes statistiques de Monte-Carlo et autorise que IntriX puisse être utilisé au sein d'une procédure de routine pour l'analyse quantitative.

Notons enfin que les quantifications des grandeurs électroniques (transmission, rétrodiffusion, distributions énergétiques et angulaires, ...) que nous avons effectuées dans ce travail peuvent aussi être mises à profit pour développer assez facilement des modèles semi-empiriques d'interprétation applicables à l'étude de phénomènes induits par électrons autres que l'émission X caractéristique: rayonnement continu, électrons secondaires profonds, cathodoluminescence...

Références §VII.

[1]: S.Luo, D.C.Joy. (1991). *Microbeam Analysis*, ed. D.G.Howitt (San Francisco Press).67. (cité dans A.P.Mackenzie.(1993). *Rep.Prog.Phys.* **56**. 576.).

[2]: R.H.Packwood, G.Rémond. (1992). *Scanning Microscopy*. **6**. 367.

TABLE DES MATIÈRES.

LISTE DES NOTATIONS.

I. INTRODUCTION.

II. INTERACTION D'UN FAISCEAU D'ELECTRONS AVEC LA MATIERE.

A.	Description théorique de l'interaction faisceau d'électrons matière.....	1
A1.	Aspect qualitatif. Processus élémentaires.....	1
A11.	Diffusion élastique.....	2
A12.	Diffusions inélastiques.....	2
A2.	Modélisations.....	3
A21.	Traitement de la diffusion élastique.....	4
A22.	Traitement de la diffusion inélastique.....	5
A23.	Méthodes de calcul.....	6
B.	Revue et interprétations des résultats expérimentaux. Définitions des observables.....	8
B1.	Transmission.....	8
B11.	Taux de transmission.....	10
B12.	Distribution en énergie des électrons transmis.....	12
B13.	Distribution angulaire et trajet moyen des électrons transmis	15
B2.	Rétrodiffusion.....	17
B21.	Coefficient de rétrodiffusion.....	18
B22.	Distribution en énergie des électrons rétrodiffusés.....	21
B23.	Distribution angulaire et trajet moyen des électrons rétrodiffusés.....	23
C.	Etablissement de formulations analytiques pour décrire et synthétiser les résultats expérimentaux.....	25
C1.	Transmission.....	25
C11.	Parcours projeté X_0	25
C12.	Distribution en profondeur et en énergie $g_t(\epsilon, x)$	27
C13.	Accroissement du trajet moyen $\langle dy/dx \rangle_t$	36
C2.	Rétrodiffusion.....	40
C21.	Coefficient de rétrodiffusion η_r	40
C22.	Distribution en énergie des électrons rétrodiffusés $g_r(\epsilon)$	43
	Références II.....	46

III. PRODUCTION DE RAYONNEMENT X CARACTERISTIQUE PAR IMPACT ELECTRONIQUE.

A.	Aspect qualitatif. Processus atomiques élémentaires.....	1
A1.	Définitions.....	1
A2.	Position du problème.....	2
A3.	Prise en compte des différents phénomènes contribuant à l'émission d'un photon X caractéristique.....	3
A31.	Création d'une lacune en couche interne.....	3
A32.	Réorganisation radiative.....	8
B.	Distribution en profondeur du rayonnement émis.....	10
B1.	Détermination expérimentale. Fonction d'ionisation.....	10
B2.	Formulation et modélisation de l'émission X en fonction de la profondeur.....	12
B21.	Epaisseur d'analyse.....	12
B22.	Description analytique de la fonction d'ionisation. Modèles semi-empiriques existants.....	14
B23.	Modèles théoriques pour l'émission X.....	16
C.	Intensité émergeant d'un échantillon semi-infini.....	18
C1.	Effet de la réabsorption.....	18
C2.	Effet de la fluorescence.....	19
C21.	Fluorescence caractéristique.....	19
C22.	Fluorescence du continuum.....	20
C3.	Domaines d'application.....	20
C31.	Microsonde électronique. Méthodes ZAF.....	21
C32.	Emission X induite par électrons de basse énergie. Nanosonde.....	23
	Références III.....	25

IV. PROGRAMME INTRIX. MODELISATION SEMI-EMPIRIQUE DE LA PRODUCTION DE RAYONNEMENT X CARACTERISTIQUE PAR IMPACT D'ELECTRONS DANS LES SOLIDES.

A.	Représentation de la fonction d'ionisation.....	1
B.	Calcul de la fonction d'ionisation.....	3
B1.	Ordre 1; contribution des e ⁻ transmis.....	3
B2.	Ordre 2; contribution des électrons rétrodiffusés.....	5
B21.	Contribution à l'émission des électrons rétrodiffusés à travers la surface d'un échantillon massif.....	5
B22.	Contribution à l'émission des électrons rétrodiffusés présents à la profondeur x.....	10
B3.	Contribution à l'émission des électrons d'ordre 3.....	11
C.	Formulation analytique générale pour la fonction d'ionisation. Intensité détectée.....	13
D.	Obtention d'informations quantitatives sur les échantillons à partir de mesures d'intensité X caractéristique.....	16
D1.	Echantillon homogène d'épaisseur inconnue. Courbes d'excitation.....	16
D2.	Echantillon homogène de composition et/ou d'épaisseur inconnues. Intensité rapportée à un standard.....	16
D3.	Echantillons hétérogènes.....	18
	Références IV.....	24
	Organigramme de IntriX.....	25

V. CONFRONTATION DE INTRIX AVEC DIVERS RESULTATS OBTENUS DANS LE DOMAINE DE LA MICROSONDE.

A.	Fonctions d'ionisation.....	2
A1.	Echantillons homogènes semi-infinis.....	2
A2.	Films émissif sur substrats.....	5
B.	Intensité émergente.....	7
B1.	Matériaux émissifs purs.....	7
B11.	Eléments lourds.....	7
B12.	Eléments légers.....	9
B13.	Impuretés.....	10
B2.	Matériaux émissifs composés.....	11
	Références V.....	15

VI. ETUDE DES PERFORMANCES DE INTRIX DANS LE DOMAINE DES BASSES ENERGIES ($E_0 \leq 5\text{keV}$).

A.	Confrontation avec les résultats expérimentaux de P. Legrand.....	1
A1.	Profondeur moyenne d'émission.....	2
A2.	Epaisseurs émissives totales.....	3
B.	Confrontation des prédictions de IntriX avec les résultats expérimentaux obtenus avec le spectromètre IRIS.....	5
B1.	Description du dispositif IRIS.....	5
B11.	La chambre de préparation.....	5
B12.	La source d'excitation.....	6
B13.	Le spectromètre et la détection des photons X.....	7
B2.	Préparation des échantillons: films évaporés sur substrats <i>in situ</i>	8
B21.	Conditions d'évaporation.....	8
B22.	Caractéristiques des dépôts.....	10
B23.	Etude morphologique de quelques dépôts d'argent.....	11
B3.	Méthodes d'acquisition et d'exploitation des données expérimentales.....	13
B31.	Prise en compte dans IntriX des spécificités du dispositif expérimental IRIS....	13
B32.	Traitement des mesures de l'intensité X caractéristique.....	14
B33.	Traitement de l'effet des transitions satellites.....	16
B4.	Application de IntriX à l'étude d'échantillons nanométriques stratifiés.....	17
B41.	Résultats pour le système Al/Mn/Si.....	17
B42.	Cas du système Ag/Si.....	19
B43.	Caractérisation d'échantillons composés: système Fe/Co _{1-c} Fe _c /Fe/Si.....	20
	Références VI.....	31

VII. CONCLUSION.

A.	Le programme IntriX (chapitre II, III et IV).....	1
B.	Confrontation avec les mesures (chapitre V et VI). Discussions.....	3
C.	Bilan et perspectives.....	9
	Références VII.....	10
