



**HAL**  
open science

## Spectrométrie d'émission d'ions secondaires

Ludovic Douillard

► **To cite this version:**

Ludovic Douillard. Spectrométrie d'émission d'ions secondaires. Master. Université Paris-Saclay, France, France. 2023. hal-04487573

**HAL Id: hal-04487573**

**<https://hal.science/hal-04487573>**

Submitted on 3 Mar 2024

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

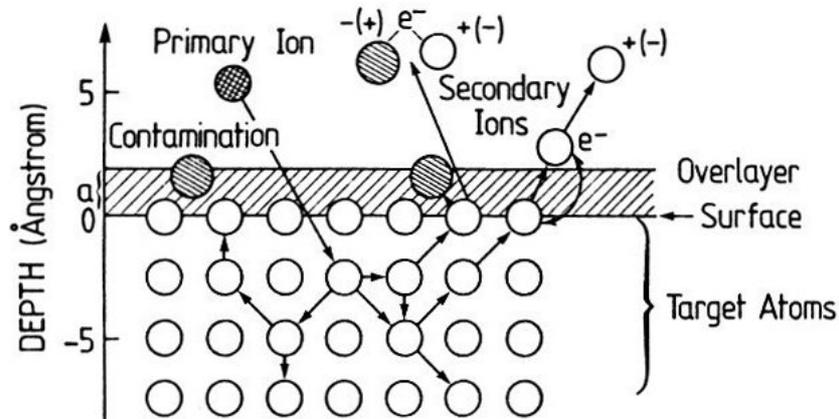
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## Spectrométrie d'émission d'ions secondaires.

Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS,  
Scanning Ion Microscope SIM,  
Secondary Neutral Mass Spectrometry SNMS (via post-ionisation).

### ➤ Principe.

**Analyse des ions secondaires** (masse/charge) produits par **pulvérisation ionique** de la surface de l'échantillon.



**Spectrométrie destructive - Pulvérisation** de la surface de l'échantillon par des ions primaires de grande énergie (1 à 10 keV)

*Cascades de collisions atomiques - Création de défauts - Implantation d'ions primaires - Désorption d'atomes, d'ions de la surface.*

La pulvérisation (*sputtering*) de la surface produit une émission d'ions dits *secondaires* ~ 1%, et d'atomes neutres ~ 99%. La fraction ionisée est analysée, en termes de rapports masse/charge, par un spectromètre de masse.

- .ions monoatomiques à charge simple:  $A^+$ ,  $A^-$  (~ 95 %),
- .ions des isotopes naturels (abondance naturelle),
- .ions monoatomiques à charge multiple:  $A^{q+}$ ,  $A^{q-}$  (< 1 %),
- .ions polyatomiques homonucléaires:  $(A_m)^+$ ,  $(A_m)^-$  (< 1 %),
- .ions polyatomiques hétéronucléaires (composés):  $(A_m B_n)^+$ ,  $(A_m B_n)^-$  (< 1 %)...

## Spectrométrie d'émission d'ions secondaires.

### ➤ Principe - Intensité du signal d'ions secondaires.

L'intensité du signal d'ions secondaires  $I_{\text{ions secondaires A [A]}}$  d'un élément A est proportionnelle :

.à la densité de courant en ions primaires  $J_0 (Z_{\text{ions pri.}}) [A/L^2]$ ,

.à la surface pulvérisée  $S [L^2]$ ,

.à la concentration massique en élément A de masse molaire  $M_A$  de l'échantillon  $C_A = m_A/m, c_A = n_A/n = (M_{\text{éch.}}/M_A)C_A [\emptyset]$ ,

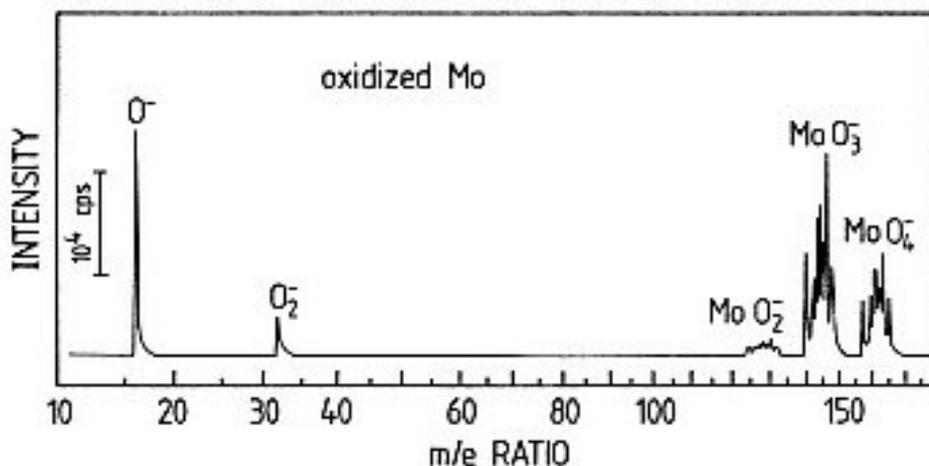
.au taux de pulvérisation  $Y_A(Z_{\text{ions primaires}}, Z_A)$  de l'élément A, soit le nombre d'atomes A éjectés par ion primaire incident  $[\emptyset]$ ,

.au **degré d'ionisation de l'élément A**  $\alpha_A(Z_{\text{ions pri.}}, Z_A)$ , soit la fraction d'atomes A éjectés sous forme d'ions  $(Y_A^+ / Y_A) [\emptyset]$ ,

.aux effets de matrice sur l'élément A  $\mathcal{M}_A$ : modifications du taux de pulvérisation  $Y_A(Z_{\text{ions primaires}}, Z_A)$  et du degré d'ionisation  $\alpha_A(Z_{\text{ions pri.}}, Z_A)$  suivant les natures respectives de la matrice et des ions primaires  $[\emptyset]$ ,

.au facteur de transmission du spectromètre  $\tau_A [\emptyset]$ ,

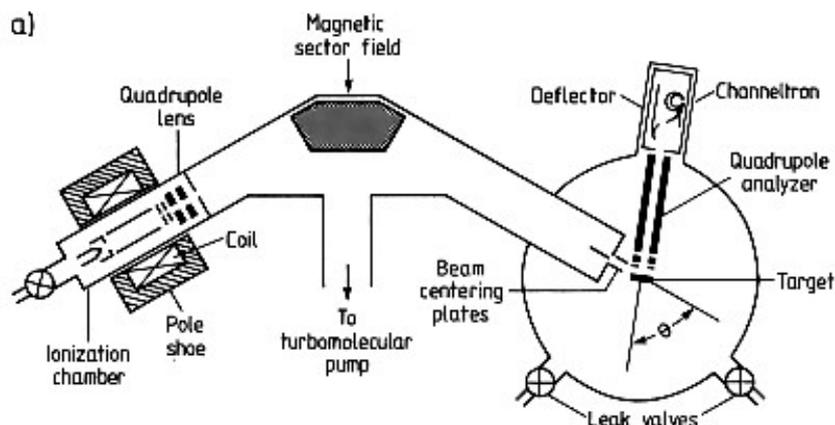
$$I_{\text{ions secondaires A}} \propto \frac{M_{\text{éch.}}}{M_A} J_0 S Y_A \alpha_A C_A \mathcal{M}_A \tau_A$$



Spectre SIMS d'un échantillon de Mo après exposition à 100 Langmuirs (L) de  $O_2$ .  
A. Benninghoven FL 9496 Balzers - *Analytik* (1971) KG2.

## Spectrométrie d'émission d'ions secondaires.

➤ Mise en œuvre de la spectrométrie d'émission d'ions secondaires.



**Système ultra-vide (Ultra-High Vacuum UHV)  $P \sim 1.10^{-10}$  mb**

**Sources d'ions primaires (déterminent en partie  $Y$ ,  $\alpha$ )**

.Canons à ions à cathode chaude (émission thermo-ionique) - Ions de gaz rares  $Ar^+$ ,  $Xe^+$  ..., sources moléculaires  $SF_5^+$  ...

.Sources à décharge plasma (*duoplasmatron*)  $O^-$ ,  $(O_2)^+$ ,

.Canons à ionisation de surface ou à métal liquide  $Cs^+$ ,  $Ga^+$  ...

**Secteur magnétique (« monochromateur »)**

.Sélecteur de masse  $\Rightarrow$  faisceau monoionique,

**Spectromètre de masse - Analyse en rapport (masse/charge)**

Analyseur quadrupolaire (**Q**uadrupole **M**ass **A**nalyser **Q**MA), à secteurs magnétiques : résolution  $(m/e)/\Delta(m/e) \approx 10\ 000$ , à temps de vol (**T**ime **O**f **F**light). Principe d'un analyseur **TOF SIMS** :

1) Accélération sous champ, 2) Mesure de la vitesse, soit  $\frac{1}{2}m\left(\frac{\ell}{t}\right)^2 = e.\Delta V$ .

**Détecteur**

.Electrode de conversion + multiplicateur à dynodes (channeltron),

**Système d'acquisition et de traitement des données.**

## Spectrométrie d'émission d'ions secondaires.

### ➤ Applications de la spectrométrie d'émission d'ions secondaires.

#### .Analyse qualitative - Composition de surface (static SIMS),

*Analyse globale* faisceau de  $\varnothing$  millimétrique,

*Microanalyse* faisceau de  $\varnothing$  micrométrique,

Concentration massique minimale détectable  $\approx 0.01 \%$

#### .Analyse quantitative de surface (Static SIMS) précision $\pm 20 \%$

Densité de courant d'ions primaires faible  $10^{-9}$  à  $10^{-10}$  A/cm<sup>2</sup>,

Taux de pulvérisation Y bas  $10^{-4}$  à  $10^{-5}$  MC/s,

Concentration massique minimale détectable  $\approx 0.01 \%$

#### .Étude de profils de concentration (Dynamic SIMS)

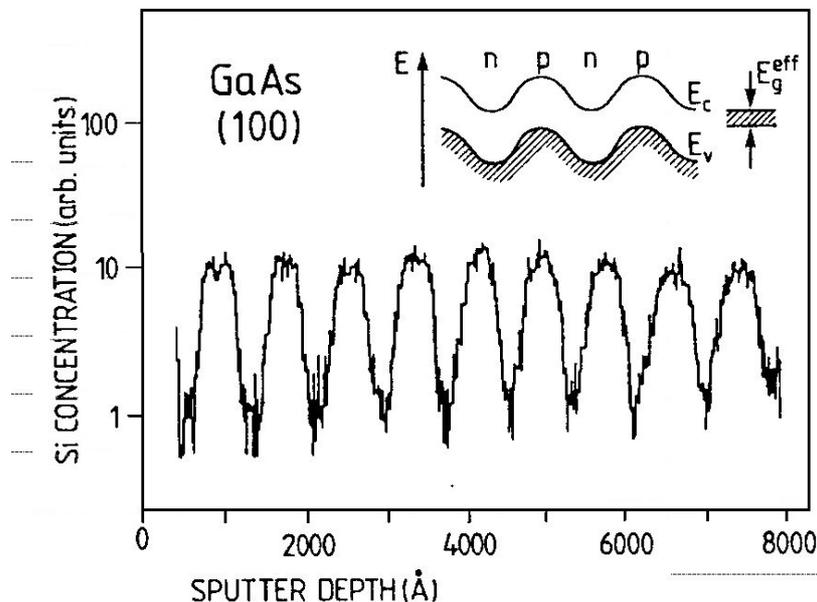
Densité de courant d'ions primaires forte  $10^{-4}$  à  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>,

Taux de pulvérisation Y élevés quelques MC/s,

Balayage du faisceau primaire (cratère à fond plat),

Concentration massique minimale détectable  $\approx 0.5$  ppm ( $5 \cdot 10^{-7}$ ),

Résolution en profondeur  $\approx 1 - 10$  nm.



Super-réseau GaAs(100) à dopage alterné: p (C), n (Si), dopage  $10^{18}$  atomes/cm<sup>3</sup>. H. Heinecke *et al.* *J. Crystal Growth* **81** (1987) 270.

## Spectrométrie d'émission d'ions secondaires.

### ➤ Applications de la spectrométrie d'émission d'ions secondaires.

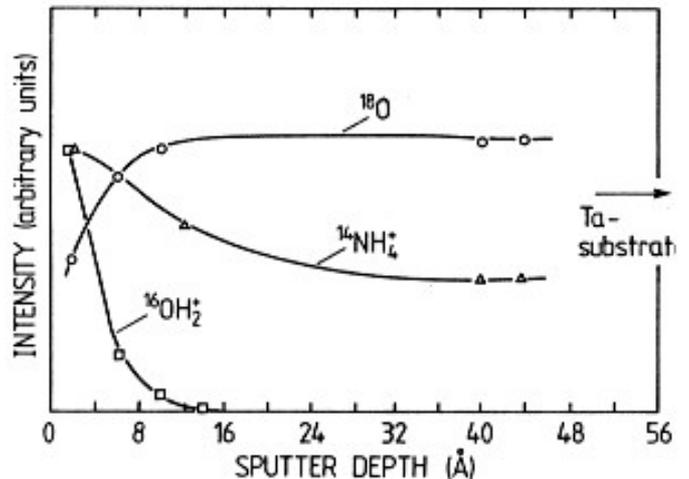
#### .Analyse isotopique - Résolution en masse excellente $\approx 10\ 000$ .

Profil d'un oxyde de Ta obtenu par oxydation anodique en solution aqueuse de citrate d'ammonium enrichie en  $^{18}\text{O}$ ,

Suivi de la masse 18 a.m.u (atomic mass unit) :

$^{18}\text{O}$	17.999161 amu,
$\text{H}_2\text{O}$	18.010565 amu,
$\text{NH}_4$	18.034374 amu.

R. Hernandez *et al.* *Rech. Aéronautique* **6** (1972)  
313



#### .Analyse d'éléments légers.

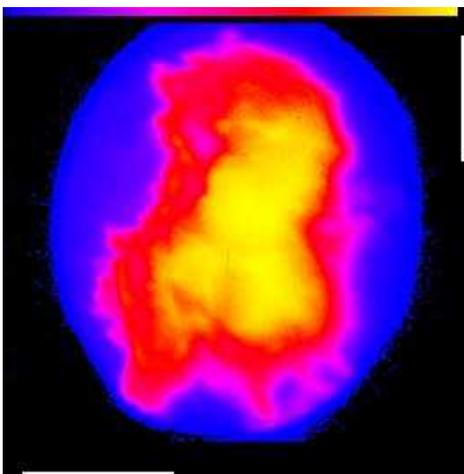
Analyse de *tout élément*, quel que soit son numéro atomique Z, notamment les éléments légers H, Li, B...

#### .Imagerie 2D.

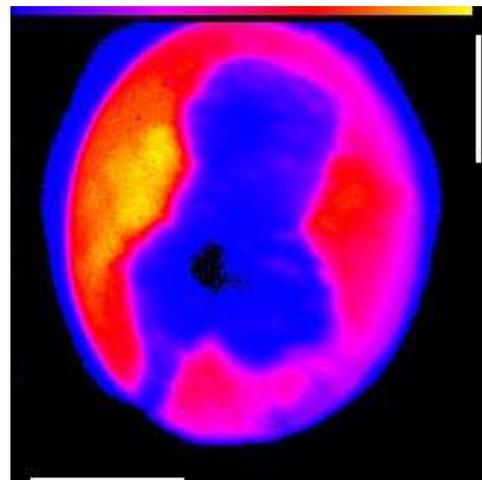
Microscope à émission ionique - Scanning Ion Microscope SIM  
- carte 2D de distribution des ions secondaires - sensible chimiquement  
- résolution latérale  $< 100$  nm (TOF - SIMS).

Détecteur MOS - Interplanetary Dust Experiment - LDEF NASA.

<https://curator.jsc.nasa.gov/mic/ldef/>



Signal Si masse = 28  
échelle 50  $\mu\text{m}$



Signal Al masse = 27  
échelle 50  $\mu\text{m}$

# Spectrométrie d'émission d'ions secondaires.

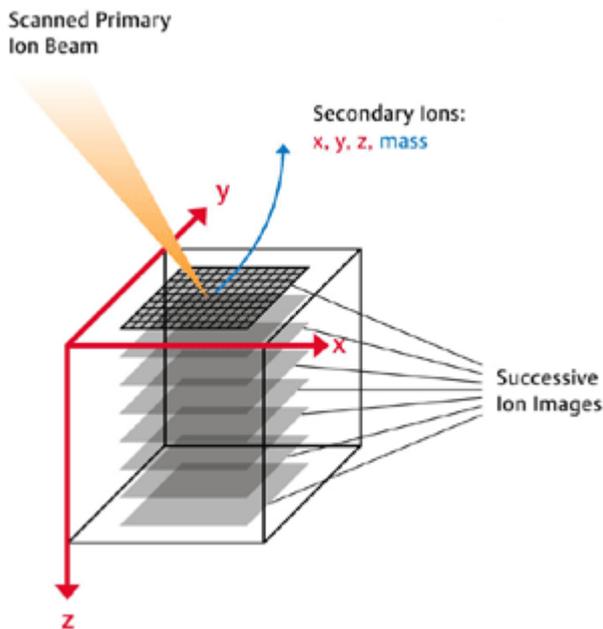
## .Imagerie & Analyse 3D.

La combinaison des options d'imagerie 2D et de profil de concentration permet la reconstitution 3D de l'échantillon analysé.

Contraste chimique ( $Z_A$ )

Résolution latérale < 100 nm

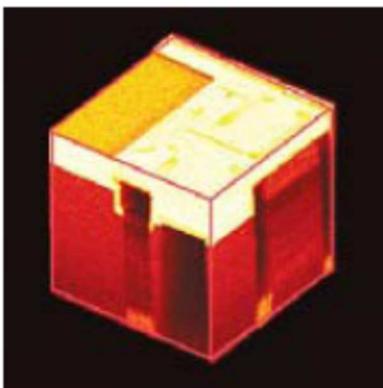
Résolution verticale  $\approx$  1 nm (Dynamic SIMS)



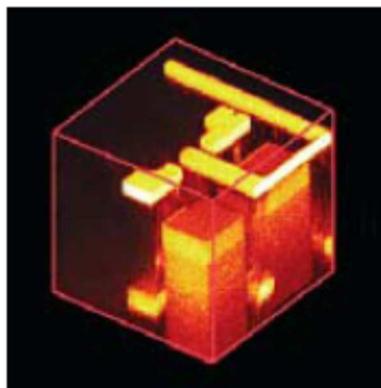
Source IonTOF [www.iontof.com](http://www.iontof.com)

Applications : Ingénierie inverse, analyse de défauts...

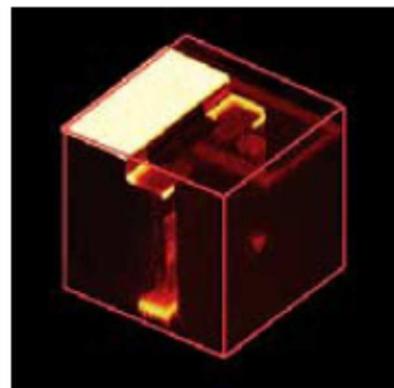
Exemple : Cartographie 3D d'un pixel TFT; volume analysé  $100 \times 100 \times 1.7 \mu\text{m}^3$  (Source IonTOF [www.iontof.com](http://www.iontof.com)), signatures Si, Mo & In.



Si



Mo



In