HAL
open science

ANALYSE DES SURFACES SOLIDES PAR S.I.M.S. UTILISANT UN FAISCEAU PRIMAIRE DE PARTICULES NEUTRALISÉES

G. Borchardt, Sébastien J. Weber, H. Scherrer, S. Scherrer

To cite this version:

G. Borchardt, Sébastien J. Weber, H. Scherrer, S. Scherrer. ANALYSE DES SURFACES SOLIDES PAR S.I.M.S. UTILISANT UN FAISCEAU PRIMAIRE DE PARTICULES NEUTRALISÉES. Journal de Physique Colloques, 1984, 45 (C2), pp.C2-801-C2-804. 10.1051/jphyscol:19842184 . jpa-00223859

HAL Id: jpa-00223859

https://hal.science/jpa-00223859v1

Submitted on 4 Feb 2008

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.

JOURNAL DE PHYSIQUE
Colloque C2, supplément au n°2, Tome 45, février 1984

ANALYSE DES SURFACES SOLIDES PAR S.I.M.S. UTILISANT UN FAISCEAU PRIMAIRE DE PARTICULES NEUTRALISÉES

G. Borchardt, S. Weber, H. Scherrer et S. Scherrer

Laboratoire de Physique du Solide (L.A. 155), E.N.S.M.I.M., Parc de Saurupt, 54042 Nancy Cedex, France

Résumé - La méthode S. I. M. S. utilisant des particules primaires neutralisées (NPB-SIMS) appliquée aux isolants permet d'analyser les ions secondaires positifs ou négatifs sans modifier la distribution des éléments mobiles dans le solide. Les conditions à respecter concernant les champs électriques induits et les mobilités des éléments sont discutées pour des matériaux tels que les oxydes et verres silicatés.

Abstract - Normally the analysis of insulators by the S. I. M. S. method is disturbed by charge effects. The use of neutral primary particles (NPB-SIMS) appreciably reduces these effects and makes possible the analysis of both positive and negative secondary ions without changing the distribution of mobile species in the solid to be analysed if certain conditions are respected. These conditions concerning internal fields and particle mobilities are discussed. Typical results are given.

L'analyse des isolants par S. I. M. S. est perturbée par des "effets de charges". Les variations du potentiel électrostatique de la surface bombardée conduisent à des fluctuations des signaux secondaires et induisent la migration d'éléments mobiles dans le solide. De nombreux efforts ont été faits dans différents laboratoires pour réduire cet effet de charge [1, 2, 3, 4].

Pour nos travaux sur la diffusion dans les silicates et l'étude des réactions chimiques à la surface des verres, nous avions besoin d'une méthode S. I. M. S. assurant des conditions d'extraction stables avec un effet de charge stationnaire très faible, une résolution locale suffisante et, si possible, des vitesses de pulvérisation convenables ($\geq$ 0,1 nm/s). Nous avons développé à partir d'une technique déjà citée [5] une méthode d'analyse utilisant des particules primaires neutralisées (NPB-SIMS) [6, 7, 8].

L'appareillage CAMECA SMI 300 adapté permet d'obtenir des résultats expérimentaux reproductibles et cette méthode est devenue un procédé de routine au cours de nos études sur les verres [9, 10 11] .

Nous rappelons succinctement ici le principe de la méthode NPB-SIMS en discutant les conditions d'application pour l'analyse des oxydes et verres silicatés.

I. - PRINCIPE DE LA METHODE NPB-SIMS

Quand un isolant est bombardé par un faisceau de particules chargées (ions) le courant résiduel I_r en régime permanent est la somme de plusieurs contributions provenant du courant ionique primaire I_p et des différentes émissions ioniques et électroniques secondaires [8]. Il en résulte un potentiel résiduel sur la surface bombardée : $\Delta u\ (\infty) = I_r \cdot R_{eff}$.

Parmi les différents moyens pour minimiser $\Delta u\ (\infty)$, il est possible d'utiliser un faisceau primaire de bombardement constitué par des particules neutralisées.

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphyscol:19842184

Ce faisceau peut être obtenu principalement par échange de charge en phase gazeuse ou par neutralisation sur des surfaces solides surtout métalliques. Avec le microanalyseur CAMECA SMI 300, c'est le premier mécanisme qui s'est avéré le plus efficace et le dispositif utilisé a été publié par ailleurs [7]. Notons simplement qu'il est nécessaire de placer sur la surface de l'échantillon un masque métallique muni d'un trou pour permettre le bombardement à partir du faisceau primaire neutralisé et complètement défocalisé. A partir des cratères obtenus par bombardement d'une plaquette de silicium avec des particules Ar^+ et Ar^o, le rendement de neutralisation est estimé à 25 % environ.

La bonne stabilité dans le temps, l'uniformité de la densité du faisceau neutralisé permettent d'obtenir une résolution en profondeur suffisante pour des vitesses de pulvérisation de l'ordre de 0,3 nm/sec.

II. - APPLICATION DE LA METHODE ET DISCUSSION

II - 1 - Analyse d'ions secondaires positifs

Lors de l'analyse des ions secondaires positifs une contribution importante au courant résiduel I_r est due aux électrons émis par l'électrode d'extraction sous l'impact des ions secondaires et attirés par l'échantillon. Dans le cas des verres silicatés, il en résulte l'apparition sur la surface d'un potentiel additionnel Δu (∞) compris entre - 25 et - 45 volts pour une tension d'extraction de + 4,5 kV.

L'influence de ce potentiel résiduel sur la distribution en énergie des ions secondaires émis peut être compensée par une tension auxiliaire superposée à la tension d'extraction ou par filtrage [5].

L'influence sur la distribution locale des éléments mobiles dans le solide à analyser peut être estimée à partir d'une comparaison élémentaire entre le flux de particules pulvérisées et le flux de diffusion d'ions monovalents du au champ électrique induit [8]. Ceci conduit à la condition suivante valable à la température ambiante :

$$E\, D_i \gtrsim 10^{-10}\ (\mathrm{V\ cm\ s^{-1}}) \qquad (1)$$

E champ électrique (V/cm) perpendiculaire à la surface
D_i coefficient de diffusion en volume de l'élément i (cm^2/s).

Avec des valeurs expérimentales de D à 340 K pour le sodium et l'hydrogène dans des verres type Na_2O - Ca O - Si O_2 ($D_i \simeq 10^{-16} \ldots 10^{-14}$ cm^2/s) la condition précédente prévoit une migration possible si $E \gtrsim 10^4$ V/cm. Ceci n'est surement pas le cas avec les valeurs de Δu (∞) mentionnées précédemment.

II - 2 - Analyse des ions secondaires négatifs

Si l'on considère l'extraction d'ions secondaires négatifs, c'est l'émission électronique à partir de la cible qui apporte une contribution importante au courant résiduel. Par ailleurs la surface bombardée chargée positivement par rapport au porte-échantillon et au masque peut capter une certaine fraction des électrons secondaires (surtout ceux émis à partir du masque). Dans ces conditions, le courant résiduel peut s'écrire [8] :

$$I_r \simeq |I_p|\ [\ \gamma^T_{eff} - \gamma^H\ f^H] \qquad (2)$$

γ^T_{eff} coefficient d'émission électronique à partir de la surface bombardée

γ^H coefficient d'émission électronique du masque

f^H nombre positif dépendant de la géométrie du système de collection et des conditions d'extraction.

Une compensation de charge nécessite que $\gamma^T_{eff} = \gamma^H f^H$. Dans le cas de nos conditions expérimentales, une valeur limite inférieure est estimée à $\gamma^H f^H = 0{,}25$. Pour les oxydes ou verres silicatés, γ^T_{eff} est voisin de 2, on doit donc s'attendre à un effet de charge important. Pour pallier cette difficulté on peut évaporer une fine

couche métallique (Au, Al, $\lesssim$ 50 nm) sur la surface de l'échantillon en plus du masque. Dans ces conditions le potentiel résiduel mesuré est égal à $\Delta u\ (\infty) = +\ 30$ V. Notons que la condition (1) du paragraphe précédent est toujours valable et que la migration d'éléments mobiles dans le solide est peu probable.

Signalons qu'en théorie l'utilisation d'ions primaires négatifs est plus favorable [1] mais la mise en oeuvre du procédé ne permet pas des vitesses de pulvérisation aussi grandes que la méthode NPB-SIMS.

II - 3 - Exemple : corrosion d'un verre biologique dans une solution organique

Des échantillons de verre silicaté contenant du phosphore ($Si\ O_2$: $Ca\ O$: Na_2O : $P_2\ O_5$ = 45 : 24, 5 : 20, 5 : 10 % en poids fournis par Saint-Gobain) ont été immergés dans une solution de glycine ($H_2N - CH_2 - CO_2\ H$) plus HCl (pH = 7,4 = c^{te}), maintenue à 40° C pendant des temps allant jusqu'à plusieurs heures. La surface réactive est une cassure fraiche de 2 cm^2 environ. La figure 1 indique quelques faits typiques de cette réaction.

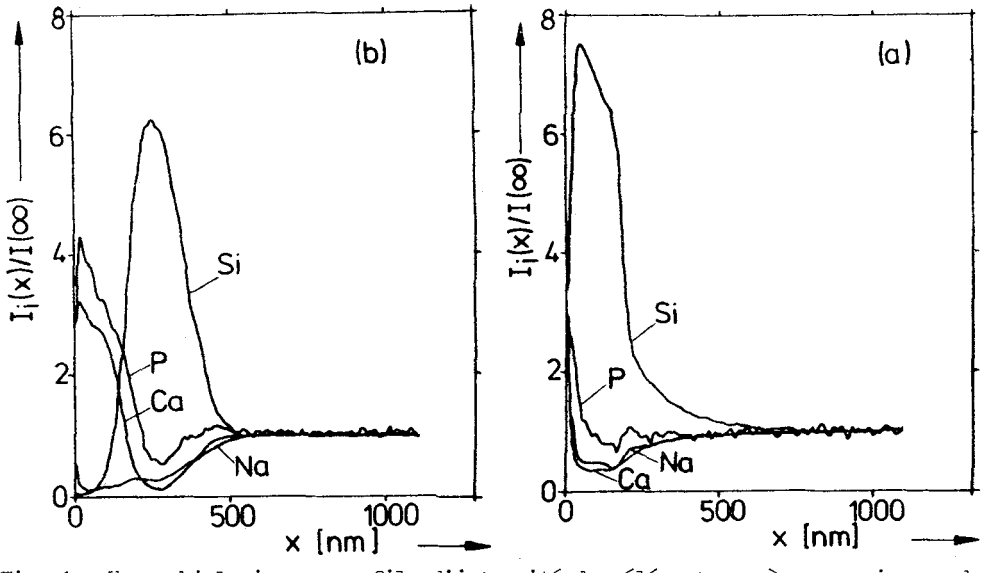

Fig. 1 - Verre biologique : profils d'intensité des éléments après corrosion pendant (a) 0,5 h ; (b) 1,5 h

On y observe la formation d'une couche de verre hydraté et le développement avec le temps de couches superficielles plus riches en phosphore et calcium. Des détails expérimentaux et l'interprétation des résultats seront donnés par ailleurs [12].

Références.

[1] WERNER H. W., MORGAN A. E., J. Appl. Phys., 47 (1976) 1232.
[2] GOSSINK R. G., Glass Technology, 21 (1980) 125.
[3] SLODZIAN G., HAVETTE A., J. de Microscopie et Spectroscopie Electronique, 2 (1977) 81.
[4] SLODZIAN G., DENNEBOUY E., HAVETTE A., Proc. XVIII Coll. Spectr. Int., 2 (1975) 590.
[5] BLANCHARD B., Analusis 4 (1976) 180.
[6] SCHERRER S., NAUDIN F., Proc. XI Int. Glass Congress, Prague, 3 (1977) 301.

[7] BORCHARDT G., SCHERRER H., WEBER S., SCHERRER S., Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys., 34 (1980) 361.
[8] BORCHARDT G., SCHERRER S., WEBER S., Mikrochimica Acta, Wien, II (1981) 421.
[9] THOMASSIN J. H. et al., Bull. Minéral., 102 (1979) 319.
[10] TOURAY J. C. et al., J. Non-Cryst. Solids, 38-39 (1980) 643.
[11] FRANEK H. J., Exchange Reactions between Aqueous Solutions and Glass Surfaces, Thesis, Techn. Universität Clausthal (1980)
[12] SCHERRER S. et al., J. Non-Cryst. Solids (à paraître).